

# **Heterogen katalysierte Selektivhydrierung von Citral in der Flüssigphase**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
**Dissertation**

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Martin Steffan  
aus Heidelberg

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Tag der Einreichung:	03. November 2008
Tag der mündlichen Prüfung:	15. Dezember 2008

Darmstadt 2008

D 17

*Für Alexandra*

*Meinen Eltern in Dankbarkeit*

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2005 bis Oktober 2008 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

## Patent

- M. Steffan, J. Arras, F. Klasovsky, M. Bonifer, M. Lucas, P. Claus:  
„Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators für die Oxidation von Kohlenmonoxid“, *DE102007024619.8*, **2007**.

## Publikationen

- M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus:  
„Selektivhydrierung von Citral in organischem Lösungsmittel, in ionischer Flüssigkeit und in Substanz“  
*Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 923-929.
- M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus:  
„Selective hydrogenation of citral in an organic solvent, in an ionic liquid and in the substance“  
*Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 481-486.
- F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus:  
„Highly dispersed gold particles on polyaniline – a new nanocatalyst for selective hydrogenation“  
*Open Phys. Chem. J.* **2007**, 1, 1-4.
- M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, C. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus:  
„Carbon-carbon double bond vs. carbonyl group hydrogenation: controlling the intramolecular selectivity with polyaniline supported platinum catalysts“  
*Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1337-1348.

- J. Arras, M. Steffan, P. Claus:  
„Hydrogenation of Citral using Ionic Liquids as Bulk Solvents or as Supported Ionic Liquid Layers”, SynTop Conference, Smart Synthesis and Technologies for Organic Processes, 11.-13. Juni 2008, Potsdam, in: VDI-Berichte, Bd. 2039 (Hrsg. VDI Wissensforum GmbH), VDI-Verlag, Düsseldorf, 2008, S. 109-114.
  
- J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, Peter Claus:  
„The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation of citral”  
*Chem. Commun.* **2008**, 4058-4060.  
Siehe auch: „Sweet smell of success“, *Chem. Sci.* **2008**, 5, C75.
  
- F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, C. Roth, P. Claus:  
„Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO<sub>2</sub> Nanoparticles: A combined in situ/operando EPR, DRIFTS and EXAFS Study”  
*J. Phys. Chem. C* **2008**, accepted.
  
- M. Steffan, A. Jakob, P. Claus, H. Lang:  
„Silica supported silver nanoparticles from a silver(I) carboxylate: highly active catalyst for regioselective hydrogenation”  
*Catal. Commun.* **2008**, accepted.

## Vorträge

- F. Klasovsky, J. Arras, M. Steffan, P. Claus:  
„Ungewöhnliche Trägermaterialien für Edelmetall-Trägerkatalysatoren“  
50. Sitzung des Arbeitsausschusses Katalyse der Dechema, 22. Januar 2007, Frankfurt / Main.
  
- M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, P. Claus:  
„Ein neuartiges Katalysatorsystem für die Redoxkatalyse: Gold / Polyanilin“  
40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2007, Weimar.

- J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus:  
„Hydrogenation of citral using ionic liquids as bulk solvents or as supported ionic liquid layers”  
Smart Synthesis and Technologies for Organic Processes, 11.-13. Juni 2008, Potsdam.
- M. Steffan:  
„Flüssigphasenhydrierung in organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten”  
Institutskolloquium Technische Chemie, 17. Juni 2008, Darmstadt.

### Poster-Präsentationen

- M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus:  
„Citral hydrogenation in hexane and ionic liquids”  
1st International Conference on Green-Sustainable Chemistry, 10.-15. September 2006, Dresden.
- M. Steffan, M. Lucas, J. Arras, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus:  
„Selective hydrogenation of citral in organic solvents and ionic liquids”  
Green Solvents for Processes, 08.-11. Oktober 2006, Friedrichshafen.
- J. Arras, M. Steffan, M. Wollny, N. Oldenburg, M. Lucas, P. Claus:  
„Hydrierung von Citral in ionischen Flüssigkeiten“  
40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2007, Weimar.
- F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus:  
„Vergleich konventioneller und Polyanilin-geträgerter Edelmetall-Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Citral“  
40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2007, Weimar.
- F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus:  
„Catalysts based on electrically conducting polymer polyaniline: tunable selectivity in the selective hydrogenation of the  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde citral”  
International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIII, 16.-20. Juli 2007, Berkeley, USA.

- M. Steffan, J. Arras, P. Claus:  
„Heterogeneous catalysts in Ionic Liquids – do they "control" product selectivity in selective hydrogenation?"  
Europacat VIII, 26.-31. August 2007, Turku, Finnland.
  
- F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus:  
„Comparison between conventional and polyaniline supported precious metal catalysts for selective citral hydrogenation"  
Europacat VIII, 26.-31. August 2007, Turku, Finnland.
  
- A. Brandner, J. Arras, F. Klasovsky, M. Steffan, P. Claus:  
„Glycerol-Oxidation mittels polyanilingeträgerter Katalysatoren“  
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. Februar 2008, Weimar.
  
- M. Steffan, M. Wollny, N. Oldenburg, M. Lucas, P. Claus:  
„Ag-Katalysatoren für die Selektivhydrierung in der Flüssigphase: Einfluss des Lösungsmittels“  
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. Februar 2008, Weimar.
  
- F. Klasovsky, A. Brückner, J. Arras, M. Bonifer, J. Hohmeyer, M. Lucas, M. Steffan, J. Radnik, C. Roth, P. Claus:  
„Charakterisierung eines polyanilin-geträgerten Platinkatalysators und dessen Einsatz in der Oxidation von Kohlenmonoxid“  
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. Februar 2008, Weimar.
  
- J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, Peter Claus:  
„Hydrogenation of citral using ionic liquids: Selective production of citronellal with metal/support catalysts"  
EUCHEM 2008, 24.-29. August, Kopenhagen, Dänemark.
  
- J. Arras, M. Steffan, P. Claus:  
„Hydrogenation of citral using ionic liquids as supported ionic liquid layers"  
Green Solvents – Progress in Science and Application, 28. September - 01. Oktober 2008, Friedrichshafen.

# Dank

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus, der mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichte und dabei durch seine hervorragende Betreuung und Unterstützung stets zur Seite stand. Sein unkomplizierter Führungsstil und sein ständig „offenes Ohr“ führten zu einer außerordentlich guten Zusammenarbeit. Die von ihm vermittelten Attribute Stehvermögen und Leidenschaft trugen neben der wissenschaftlichen auch zu meiner persönlichen Entwicklung bei.

Ich danke der Firma Merck KGaA, insbesondere Herrn Dr. Nils Oldenburg und Herrn Dr. Mathis Wollny für die Kooperation und Bereitstellung finanzieller Mittel.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel.

Besonderer Dank gilt meinen Kollegen Jürgen Arras und Florian Klasovsky für die gute Zusammenarbeit beim „Projekt PANI“. Jürgen Arras danke ich des Weiteren für das Durchsehen meiner Arbeit, die Anfertigung seiner Diplomarbeit und die vielen Diskussionen auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten und der Selektivhydrierung. Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. Claus für die unvergesslichen Jahre, insbesondere der „Besatzung“ von R105 (Björn Schichtel, Jürgen Arras, Séval Demirel, Marcus Bonifer und Torsten Schulz).

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Florian Klasovsky für die TEM-Untersuchungen sowie bei Björn Schichtel und Kerstin Lehnert für die BET-Messungen. Martin Lucas danke ich für die Unterstützung beim Aufbau des neuen Reaktors und stete Hilfsbereitschaft bei kleinen und großen Problemen. Studenten, die durch Vertiefungsarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, möchte ich ebenfalls danken.

Für die Durchführung verschiedener Messungen danke ich: dem Leibniz-Institut für Katalyse, Berlin (ICP) und Herrn Dr. J. Radnik (XPS), Frau Dr. C. Roth, Institut für Materialwissenschaft, TUD (EXAFS), Frau Dr. K. Hofmann, Eduard-Zintl-Institut, TUD (XRD) sowie Herrn Dr. M. Medved und Herrn Dr. D. Gerhard, Universität Erlangen-Nürnberg, (Messung der Wasserstofflöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten). Für die Bereitstellung des Silbercarboxylats danke ich Herrn Dipl.-Ing. A. Jakob, Anorganische Chemie, TU Chemnitz.

Abschließend gilt mein herzlichster Dank meiner Familie und Alexandra, die mir jederzeit zur Seite stehen. Ich liebe euch alle sehr.

„Probleme kann man niemals mit derselben Denkweise lösen,  
durch die sie entstanden sind.“

*Albert Einstein*





**Inhaltsverzeichnis:**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>Stoffklasse der <math>\alpha,\beta</math>-ungesättigten Aldehyde.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2</b>	<b>Citral – Aromachemikalie und Schlüsselbaustein.....</b>	<b>7</b>
2.2.1	Herstellung von Citral .....	7
2.2.2	Hydrierung von Citral.....	8
2.2.2.1	Reaktionsnetzwerk .....	9
2.2.2.2	Nebenreaktionen .....	11
<b>2.3</b>	<b>Selektivhydrierung von <math>\alpha,\beta</math>-ungesättigten Aldehyden.....</b>	<b>12</b>
2.3.1	Physikalisch-chemische Grundlagen.....	12
2.3.2	Reaktionsmechanismus .....	13
2.3.3	Metallspezifität.....	16
2.3.4	Struktursensitivität .....	18
2.3.5	Einfluss des Trägermaterials .....	20
2.3.6	Einfluss von Zweitmetallen .....	22
2.3.7	Lösungsmittelleffekte.....	24
2.3.8	Reaktionstechnische Aspekte .....	26
<b>2.4</b>	<b>Silber- und Goldkatalysatoren in Hydrierreaktionen.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5</b>	<b>Polyanilin – intrinsisch leitfähiges Polymer.....</b>	<b>31</b>
2.5.1	Polyanilin in der heterogenen Katalyse .....	32
<b>2.6</b>	<b>Ionische Flüssigkeiten .....</b>	<b>35</b>
2.6.1	Definition und Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten .....	35
2.6.1.1	Benennung von ionischen Flüssigkeiten .....	39
2.6.2	Ionische Flüssigkeiten in der Katalyse.....	39
2.6.2.1	Hydrierung in ionischen Flüssigkeiten .....	41
2.6.2.2	Geträgerte ionische Flüssigkeiten (SILP-Konzept) .....	43
<b>3</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>45</b>

<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Verwendete Katalysatoren.....</b>	<b>50</b>
4.1.1	Synthese der Silberkatalysatoren.....	50
4.1.1.1	9Ag/SiO <sub>2</sub> -1.....	50
4.1.1.2	9Ag/SiO <sub>2</sub> -2, 9Ag/SiO <sub>2</sub> -3 und 9Ag/SiO <sub>2</sub> -4.....	50
4.1.1.3	9Ag/SiO <sub>2</sub> -5 und 9Ag/SiO <sub>2</sub> -6.....	51
4.1.1.4	Beschichtung von Ag/SiO <sub>2</sub> mit ionischer Flüssigkeit (SCILL).....	51
4.1.2	Synthese von Polyanilin.....	52
4.1.3	Synthese der Goldkatalysatoren.....	53
4.1.3.1	Goldsol-Methode.....	53
4.1.3.2	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD-Verfahren).....	54
4.1.4	Synthese der Platinkatalysatoren.....	55
4.1.4.1	Sol-Methode.....	55
4.1.4.2	Fällungsmethode.....	56
4.1.4.3	Incipient wetness.....	56
4.1.5	Kommerzielle Katalysatoren.....	56
4.1.6	Katalysatorvorbehandlung.....	57
4.1.7	Katalysatorcharakterisierung.....	57
4.1.7.1	Physisorption (BET).....	57
4.1.7.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	58
4.1.7.3	Bestimmung der Metallgehalte (ICP-OES).....	58
4.1.7.4	Infrarotspektroskopie (IR).....	58
4.1.7.5	Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	59
4.1.7.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS).....	59
<b>4.2</b>	<b>Aufbau und Ablauf der katalytischen Experimente.....</b>	<b>59</b>
4.2.1	Multibatch-Anlage.....	59
4.2.1.1	Versuchsdurchführung.....	60
4.2.2	Batch-Reaktor.....	61
4.2.2.1	Versuchsdurchführung.....	62
4.2.3	Analyse der Produktgemische.....	62
4.2.3.1	Probenvorbereitung.....	65
4.2.4	Auswertung der katalytischen Experimente.....	65

4.2.4.1	Auswertung der IL-Versuche .....	67
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>68</b>
<b>5.1</b>	<b>Silberkatalysatoren in der Citralhydrierung .....</b>	<b>68</b>
5.1.1	TEM-Untersuchung der Silberkatalysatoren .....	68
5.1.2	Versuche ohne Katalysator .....	69
5.1.3	Variation der Reaktionsbedingungen.....	69
5.1.3.1	Variation der Reaktionstemperatur .....	69
5.1.3.2	Variation des Wasserstoffpartialdrucks .....	71
5.1.3.3	Variation der Katalysatormasse.....	72
5.1.3.4	Variation der Citralkonzentration .....	74
5.1.4	Recyclingversuche .....	76
5.1.5	Hydrierung von Geraniol und Citronellal.....	77
5.1.6	Ursachen für die Selektivitätseigenschaften des Silbers .....	78
5.1.7	Silbercarboxylat als Precursor für Ag-Katalysatoren .....	83
<b>5.2</b>	<b>Lösungsmittleffekte in der Citralhydrierung.....</b>	<b>87</b>
5.2.1	Voruntersuchungen mit Pd-, Rh-, Ru- und Ag-Katalysatoren .....	87
5.2.2	Silber als Aktivkomponente .....	92
5.2.2.1	Stofftransporteinflüsse in n-Hexan.....	92
5.2.2.2	Lösungsmittelvariation mit Ag/SiO <sub>2</sub> .....	96
5.2.2.3	Einsatz eines Ag/SiO <sub>2</sub> -SCILL-Katalysators .....	104
5.2.3	Lösungsmittelvariation mit Pd/C .....	106
5.2.3.1	Einsatz von [C <sub>4</sub> mim][DCA].....	112
5.2.4	Betrachtung der Wasserstofflöslichkeit.....	117
5.2.5	Betrachtung der Viskosität.....	119
5.2.6	Abschätzung von intrapartikulären Diffusionslimitierungen .....	121
5.2.6.1	Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums für Wasserstoff und Citral in n-Hexan und [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] .....	124
5.2.6.2	Vergleich von effektiven Diffusivitäten für Wasserstoff und Citral in ionischen Flüssigkeiten mit Literaturwerten.....	133
<b>5.3</b>	<b>Polyanilin als Trägermaterial in der Citralhydrierung .....</b>	<b>135</b>
5.3.1	Charakterisierung von Polyanilin .....	135

5.3.2	Goldkatalysatoren.....	137
5.3.2.1	Charakterisierung .....	137
5.3.2.2	Katalytische Eigenschaften von Gold/Polyanilin.....	140
5.3.3	Platinkatalysatoren .....	144
5.3.3.1	Charakterisierung der Platinnanopartikel.....	144
5.3.3.2	Katalytische Eigenschaften von Platin/Polyanilin.....	145
5.3.3.3	Untersuchung von Pt/PANI mit XPS und EXAFS .....	149
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>155</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>162</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>178</b>
<b>8.1</b>	<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....</b>	<b>178</b>
<b>8.2</b>	<b>Berechnung von Dispersität und TOF .....</b>	<b>183</b>
8.2.1	Rechenbeispiel für Ag/SiO <sub>2</sub> -3 .....	184
<b>8.3</b>	<b>Abschätzung der Viskosität als Funktion der Temperatur .....</b>	<b>185</b>
8.3.1	Citral .....	185
8.3.2	n-Hexan.....	186
8.3.3	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ].....	187
<b>8.4</b>	<b>Verwendete Apparaturen und Chemikalien .....</b>	<b>188</b>
8.4.1	Apparaturen.....	188
8.4.1.1	Fließbild der Multibatch-Anlage .....	188
8.4.1.2	Fließbild des Batch-Reaktors .....	189
8.4.1.3	Fließbild des Formierofens .....	191
8.4.2	Chemikalien.....	191
<b>8.5</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>193</b>
<b>8.6</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>195</b>
<b>8.7</b>	<b>Tabellarische Messprotokolle der Batch-Versuche.....</b>	<b>203</b>

# 1 Einleitung

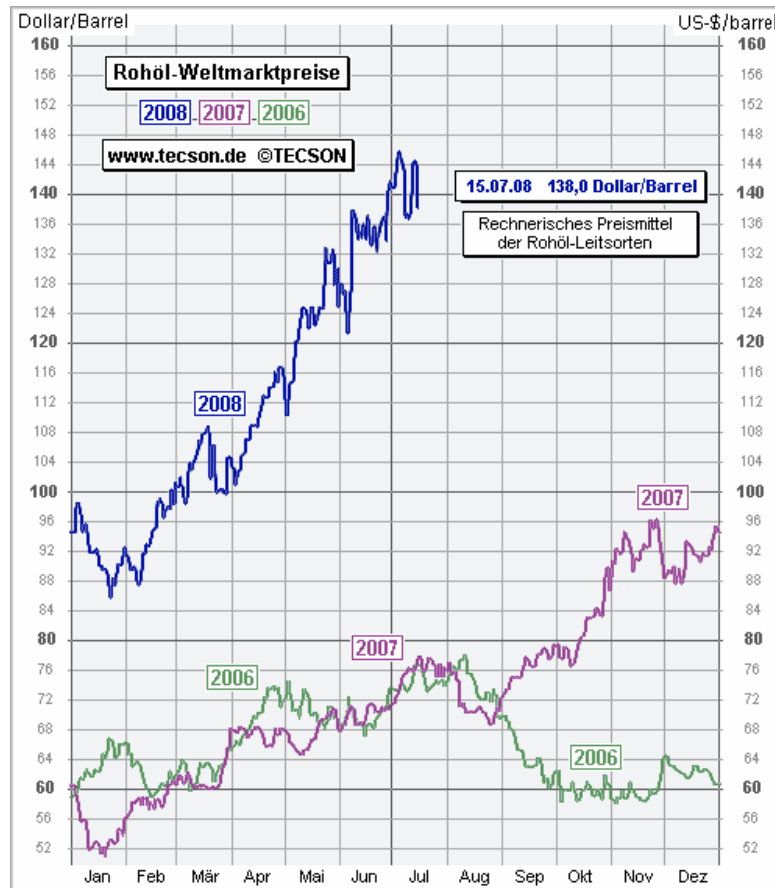
Das Phänomen der Katalyse ist in der heutigen Zeit untrennbar mit den meisten Herstellungsverfahren in der chemischen Industrie verbunden. Sie stellt somit eine Schlüsseltechnologie für Sektoren wie Petrochemie, Produktion von Bulk- und Feinchemikalien, Nachbehandlung von Abwässern und/oder Abgasströmen sowie in biologischen Systemen dar. Die Katalyse lässt sich je nach Art und Eigenschaft in unterschiedliche Teilgebiete gliedern; so gibt es Heterogen-, Homogen-, Bio- und Elektrokatalysatoren. Für industrielle Verfahren werden allerdings überwiegend heterogene Katalysatoren eingesetzt. Der Grund liegt in der einfacheren Abtrennung im Vergleich zu homogenen Katalysatoren aus einem gegebenen Reaktionssystem.

Die Wirkungsweise von Katalysatoren folgt jedoch immer dem gleichen Prinzip, nämlich der Beschleunigung von thermodynamisch möglichen Reaktionen. Gelingt es nun, bei einer konkurrierenden Reaktion selektiv einen Reaktionspfad zu begünstigen, so lassen sich unerwünschte Nebenprodukte minimieren oder gar vermeiden, was zu einer höheren Effizienz eines Prozesses beiträgt. Dadurch können die einer Reaktion folgenden Trennoperationen minimiert werden, da diese oftmals die Kosten eines Verfahrens dominieren. Neben dem ökologischen Aspekt einer nachhaltigeren, also ressourcenschonenden Durchführung, kann so die Wirtschaftlichkeit erhöht werden. Dies schlägt sich vor allem in der enorm verbesserten Wertschöpfung wieder, was folgende Zahlen belegen:

Betrag der Weltmarkt an Katalysatoren im Jahr 2003 ungefähr 10 Mrd. Euro, so lag der gesamte Weltmarkt für Chemie bei 1300 Mrd. Euro und dabei kommen bei mehr als 80% aller Synthesen Katalysatoren zum Einsatz [1].

Wie schnell der in absehbarer Zukunft kommende Rohstoffwandel vom Erdöl zu nachwachsenden Rohstoffen vonstatten gehen kann wird zuletzt dadurch bestimmt sein, wie schnell es gelingt, effiziente Katalysatoren zur Umsetzung von beispielsweise Zuckern oder Cellulose zu so genannten *Building Blocks* – wie Ethylen und Propylen – zu entwickeln, die sich mit den Herstellkosten etablierter petrochemischer Verfahren messen können. Gerade auf diesem

Gebiet sollte die Entwicklung stärker vorangetrieben werden, da der Rohölpreis im Jahr 2008 in ungeahnte Dimensionen gestiegen ist (~ 140 US-\$ pro Barrel, Stand 07/2008) [2].



**Abbildung 1: Entwicklung des Rohölpreises am Weltmarkt [2].**

Ein weiterer wichtiger Faktor ist das Überdenken von veralteten Prozessen, besonders in der Feinchemie. Im Vergleich zur Bulkchemie (Herstellung von Grundchemikalien) ist dies jedoch ein schwieriges Unterfangen, da für eine langwierige Entwicklung in der Feinchemie oder Pharmabranche aufgrund des enormen Wertes der Produkte und einer kurzen *Time-to-market* nicht ausreichend Zeit für die Entwicklung neuer Katalysatoren bleibt. Wegen der immensen Produktvielfalt werden hier vor allem übertragbare Lösungen für verschiedene Systeme gesucht.

Die Synthesen in der Bulkchemie, häufig Gasphasenreaktionen, bestehen meist aus einstufigen Synthesen oder zumindest wenigen Syntheseschritten (z. B. die Ammoniaksynthese), die vorwiegend kontinuierlich durchgeführt werden. Da

hohe Massenströme anfallen, wird aus ökologischen und ökonomischen Gründen versucht, sowohl Produkt als auch mögliche Nebenprodukte zu verwerten. Ökonomisch und umwelttechnisch inakzeptable Prozesse der Bulkchemie wurden daher durch „grüne“ Verfahren ersetzt, bei denen katalytische Prozesse eine bedeutende Rolle spielen.

Demgegenüber steht das grundsätzliche Problem, dass es sich in der Feinchemie um komplexe, mehrstufige Synthesesequenzen handelt, bei denen zumeist auf etablierte Reaktionen zurückgegriffen wird, die im Satzbetrieb gefahren werden.

Typische Reaktionen zur C-C-Verknüpfung sind beispielsweise die Friedel-Crafts-Reaktion, die Aldolreaktion und die Grignard-Reaktion. Katalysatoren werden hier häufig in stöchiometrischen Mengen eingesetzt, z. B. bei der Friedel-Crafts-Acylierung, für die es noch keinen universellen Katalysator gibt. Nebenprodukte können häufig nicht weiterverwendet werden und daher fallen in der Feinchemie für jedes kg Wertprodukt deutlich höhere Mengen an nicht verwertbaren Stoffen an, was sich im von *Sheldon* entwickelten *E-Faktor* (*environmental factor*) widerspiegelt (s. Tabelle 1) [3].

$$E = \frac{\text{kg waste product}}{\text{kg desired product}}$$

Unter „*waste product*“ werden dabei alle Stoffe außer dem gewünschten Produkt selbst verstanden (Lösungsmittel, Nebenprodukte, anorganische Produkte wie Säuren, Basen oder deren Salze, etc.).

**Tabelle 1: E-Faktor für verschiedene Industriesegmente [3].**

Industriesegment	Produktkapazität (Tonnage)	E
Erdölraffinerie	$10^6$ – $10^8$	<0,1
Grundchemikalien	$10^4$ – $10^6$	<1 – 5
Feinchemikalien	$10^2$ – $10^4$	5 – >50
Pharmazeutika	$10^1$ – $10^3$	25 – >100



Aus der Tabelle ist gut zu erkennen, dass der ökologische Einfluss von Pharma und Feinchemie, trotz deutlich geringerer Produktkapazität, enorm ist.

Dies steht nun wiederum offenkundig im Gegensatz zu den zwölf Regeln einer „Green Chemistry“ [4], die einen wertvollen Leitfaden für die Planung und Durchführung von chemischen Prozessen darstellt. In folgender Abbildung sind diese Prinzipien in Form des Akronyms „PRODUCTIVELY“ dargestellt [4b], welches den Gedanken einer jeden Regel in wenigen Worten umschreibt:

### **Condensed Principles of Green Chemistry**

- P** - Prevent wastes
- R** - Renewable materials
- O** - Omit derivatization steps
- D** - Degradable chemical products
- U** - Use safe synthetic methods
- C** - Catalytic reagents
- T** - Temperature, Pressure ambient
- I** - In-Process Monitoring
- V** - Very few auxiliary substances
- E** - E-factor, maximise feed in product
- L** - Low toxicity of chemical products
- Y** - Yes, it is safe

**Abbildung 2: Zwölf Prinzipien einer „Green Chemistry“ in Form des Akronyms „PRODUCTIVELY“ [4b].**

Ein weiteres Schlagwort, das in diesem Kontext genannt werden muss ist die Prozessintensivierung: „Die Prozessintensivierung zielt auf eine drastische ökonomische und ökologische Steigerung der Effizienz chemischer und biotechnologischer Prozesse und die Generierung neuer Produkte oder Produktqualitäten ab“ [5a]. Obwohl es derzeit noch keine endgültige Definition für Prozessintensivierung gibt, so ist die Philosophie gewöhnlich durch vier Begriffe charakterisiert: kleiner, kostengünstiger, sicherer und effizienter [5b]. Der wesentliche Unterschied zu einer Prozessoptimierung ist daher der Einsatz neuartiger Methoden, Technologien und Apparate. Ein Ansatz davon verfolgt die

Anwendung neuartiger Lösungsmittel, wie z. B. überkritische Fluide oder auch ionische Flüssigkeiten, um organische Lösungsmittel, die meist aus fossilen Quellen hergestellt werden, zu substituieren.

Einen weiteren Ansatzpunkt stellt die Entwicklung neuartiger Katalysatoren dar. Heterogenkatalysatoren werden hier meist auf gängigen Trägermaterialien, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Kohleträger hergestellt. Durch den Einsatz innovativer Trägermaterialien, wie z. B. elektrisch leitfähige Polymere, die sich durch gezielte Syntheseschritte in einen metallartigen Zustand überführen lassen, könnten sich neue Möglichkeiten für ein rationales Katalysatordesign ergeben.

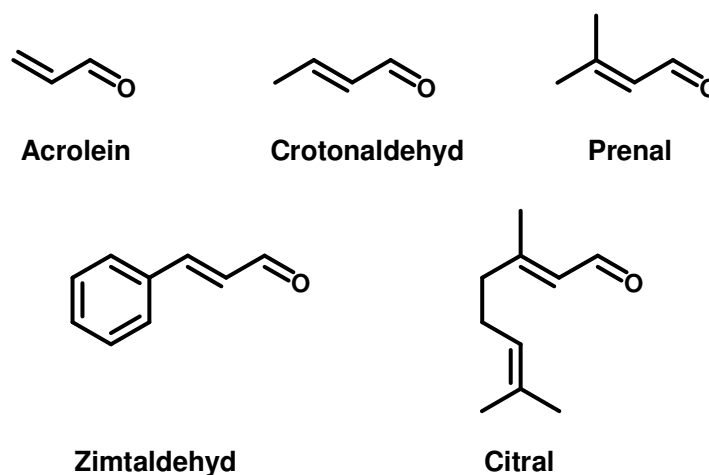
Der Einfluss ungewöhnlicher Aktivmetalle, Träger und alternativer Lösungsmittel auf die Selektivhydrierung von Citral ( $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyd) ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in den Kapiteln 2.4, 2.5 und 2.6 präzisiert. Im folgenden Kapitel wird zunächst der Stand von Wissenschaft und Technik herausgearbeitet.

## 2 Stand der Wissenschaft und Technik

### 2.1 Stoffklasse der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde

Für die chemische Industrie sind die Verbindungen der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde eine überaus interessante Stoffklasse, da sie durch ihre hohe Funktionalisierung wichtige Bausteine in der Fein- und Spezialchemie darstellen und teilweise als Riechstoffe eingesetzt werden (z. B. Citral).

Darüber hinaus ist speziell die Selektivhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden von hoher akademischer Relevanz und ein intensiv untersuchtes Teilgebiet der heterogenen Katalyse. Der Grund dafür ist, dass sich diese Verbindungen (s. Abbildung 3) hervorragend als Modellsubstrate zur Untersuchung grundlegender Eigenschaften von Hydrierkatalysatoren (u. a. Dispersität, Trägereinfluss, Liganden- und Ensembleeffekte) eignen.



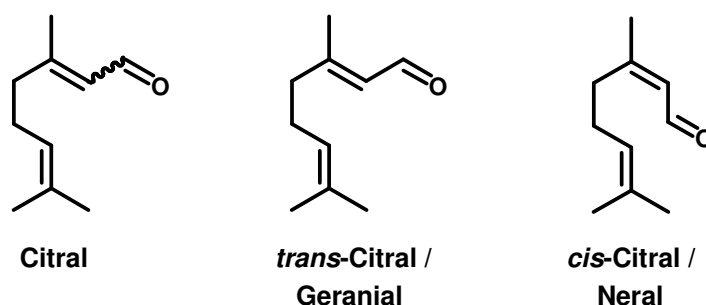
**Abbildung 3: Technisch bedeutende  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde.**

Als einfachster Vertreter dieser Substanzklasse weist Acrolein keine Substituenten am terminalen Kohlenstoff auf und eignet sich als einzige Verbindung gegenüber den höheren Homologen zur Untersuchung der intrinsischen Eigenschaft eines Katalysators. Zimtaldehyd und Citral haben demgegenüber den Vorteil, dass sie neben dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten System noch weitere mögliche Angriffspunkte für eine Hydrierung bieten (Phenylgruppe bzw.

isolierte Doppelbindung) und so zusätzliche Reaktionspfade ermöglicht werden, die Rückschlüsse auf die Selektivitätseigenschaften eines Katalysators zulassen. Bedeutende Übersichtsartikel zum Einfluss verschiedener Faktoren auf Aktivität und Selektivität in der Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde geben beispielsweise *Gallezot et al.* [6], *Vannice et al.* [7] und *Claus* [8].

## 2.2 Citral – Aromachemikalie und Schlüsselbaustein

Mit seinen drei ungesättigten Moleküleinheiten (Carbonylgruppe, konjugierte C=C-Bindung, isolierte C=C-Bindung) ist Citral (3,7-Dimethyl-2,6-octadienal, s. Abbildung 4) als acyclischer Monoterpenaldehyd [9] ein zentraler Baustein für die Herstellung von Riechstoffen, Vitaminen (A und E) und Carotinoiden. Natürliche Quellen, in denen Citral mit seinem ausgeprägten Zitronenduft als Hauptbestandteil vorkommt, sind ätherische Öle wie die des Lemongras- oder May-Chang Öls sowie in den Schalen mehrerer Zitrusfrüchte [10].

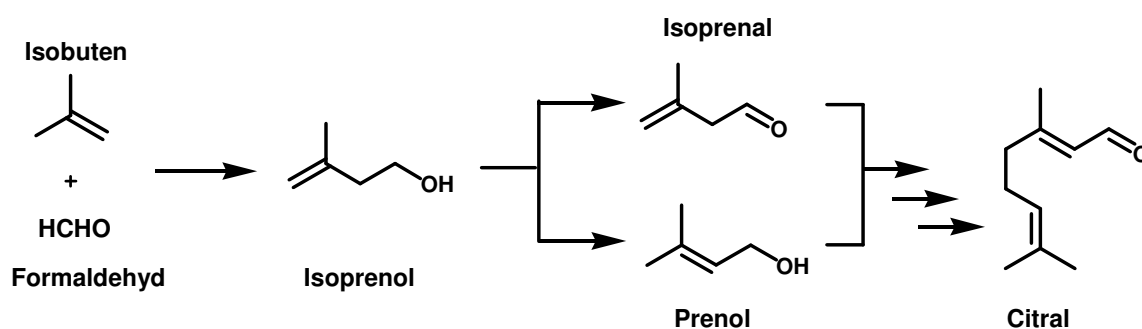


**Abbildung 4: Citral und seine beiden Stereoisomere Geranial und Neral.**

### 2.2.1 Herstellung von Citral

Durch die seit 2004 von *BASF* in Betrieb genommene vollkontinuierliche Anlage wird deutlich, dass man im Falle von Citral nicht mehr ausschließlich von einer Feinchemikalie sprechen kann, da die Produktionskapazität mittlerweile bei 40.000 t pro Jahr liegt [9]. Weitere Hersteller sind beispielsweise *Millenium Chemicals Inc.*, USA, und *Kururay Co., Ltd.*, Japan, die jedoch weitaus geringere

Jahrestonnagen (~ 1000 t) produzieren. Obwohl Citral über mehrere Wege zugänglich ist, soll an dieser Stelle lediglich skizzenhaft der BASF-Prozess erläutert werden (s. Abbildung 5). Als Reaktanden dienen im ersten Schritt Isobuten und Formaldehyd, die zu Isoprenol (3-Methylbut-3-enol) umgesetzt werden [11a]. Dieses wird einerseits an Palladium-Kontakten zum Prenol (3-Methylbut-2-enol) isomerisiert [11b] und andererseits an Silber-Kontakten zum Isoprenal (3-Methylbut-3-enal) oxidativ dehydriert [11c].



**Abbildung 5: Synthese von Citral aus Isobuten und Formaldehyd.**

Prenol und Isoprenal werden anschließend über mehrere Schritte (Acetalisierung, thermische Abspaltung von Prenol, Claisen- und Cope-Umlagerung) in das gewünschte Produkt umgewandelt, welches schließlich als Isomerengemisch vorliegt.

## 2.2.2 Hydrierung von Citral

Für die Riechstoffindustrie stellen die Hydrierprodukte von Citral bedeutsame Komponenten als Duft- und Aromastoffe, v. a. in Pflegesubstanzen dar. Die wichtigsten unter ihnen sind dabei die ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol, der partiell gesättigte Aldehyd Citronellal sowie der partiell gesättigte Alkohol Citronellol (s. Abbildung 6, S. 10).

Die stereoisomeren Geraniol (*E*-Form), welches im Geranium- und Rosenöl zu finden ist, und Nerol (*Z*-Form), Hauptbestandteil des Neroli- und Bergamotteöls, weisen rosenartigen Duft auf. Die Isomerisierung der *E*- in die *Z*-Form gelingt durch Erhitzen in Gegenwart von Alkoholaten [12]. Ein Übersicht über weitere

Anwendungen der resultierenden Produkte aus dem Reaktionsnetzwerk geben *Mikkola et al.* [13].

In der organischen Synthesechemie werden zur selektiven Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden stöchiometrisch Aluminium- oder Borhydride (z. B.  $\text{NaBH}_4$ ) als Reduktionsmittel eingesetzt. Durch die damit verbundene Salzfracht stellt dies jedoch keinen ökologisch sinnvollen Ansatz für eine großtechnische Produktion dar. Der Einsatz von geträgerten Metallen der Gruppe VIII ist hier eine deutlich bessere Alternative, wobei mit verschiedenen Heterogenkatalysatoren hohe Ausbeuten an den ungesättigten Alkoholen erhalten werden können, was in Kapitel 2.3 detailliert beschrieben wird. Darüber hinaus lassen sich speziell durch den Einsatz von Übergangsmetallkomplexen in Ein- oder auch Mehrphasenreaktionen Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen von bis zu 100% (in Abhängigkeit vom Substituenten an der konjugierten C=C-Bindung) bei vollständigem Umsatz erzielen [14].

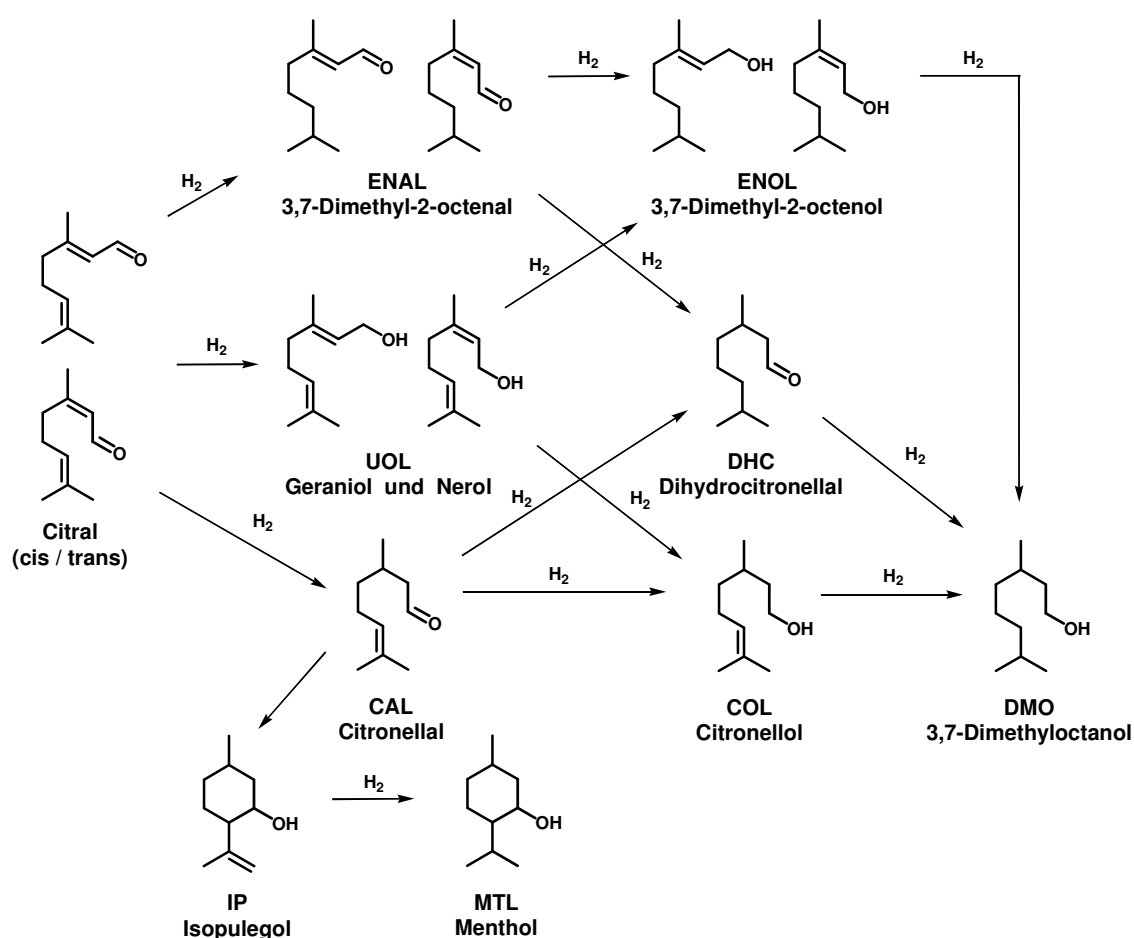
Für die technische Citralhydrierung zu Geraniol/Nerol kommen häufig Ru/Aktivkohle-Katalysatoren in Anwesenheit von tertiären Aminen zum Einsatz; als Reaktionssystem dient ein kontinuierlich betriebener, gepackter Blasensäulenreaktor mit Produktrückführung [15].

Ohne Zusatz von Basen gelingt die Reaktion mit  $\text{SiO}_2$ -basierenden bimetalischen Katalysatoren (Ir, Pt, Rh und Ru, die mit etwa gleichen Mengen an Pb, Sn oder Ge dotiert sind) [16].

#### **2.2.2.1 Reaktionsnetzwerk**

Grundsätzlich können alle drei Funktionalitäten des Citrals hydriert werden. Somit ergibt sich ein komplexes Netzwerk aus Parallel- und Folgereaktionen, welches in Abbildung 6 dargestellt ist.

Die Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung führt zunächst zu Citronellal (**CAL**), welches dann weiter zu Dihydrocitronellal (**DHC**) oder Citronellol (**COL**) reduziert werden kann. Ferner lässt sich CAL durch eine säurekatalysierte Cyclisierung in Isopulegol (**IP**) überführen, welches wiederum zur äußerst wertvollen Verbindung Menthol (**MTL**) hydriert werden kann.



**Abbildung 6: Reaktionsnetzwerk der Citralhydrierung.**

Die Hydrierung der Carbonylgruppe führt zu den ungesättigten Alkoholen Geraniol und Nerol (**UOL**), die ebenfalls zu Citronellol oder zu 3,7-Dimethyl-2-octenol (**ENOL**) weiterhydriert werden können.

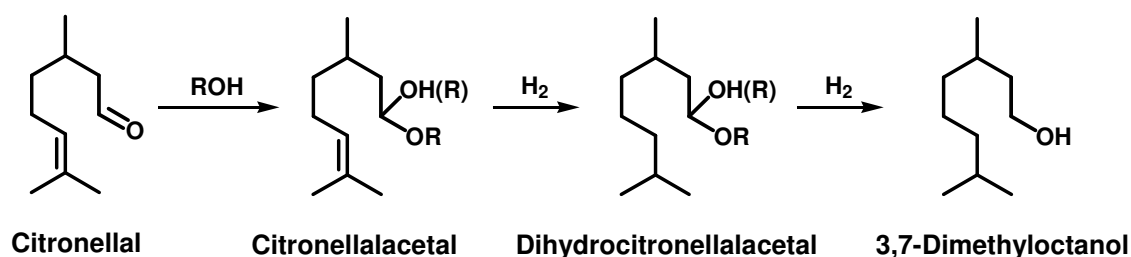
Die letzte Möglichkeit ist die Ersthidrierung der isolierten Doppelbindung, was zu 3,7-Dimethyl-2-octenal (**ENAL**) und in Folgeschritten zu ENOL bzw. DHC führen kann.<sup>1</sup>

Werden alle drei Doppelbindungen von Citral hydriert, so erhält man den vollständig gesättigten Alkohol 3,7-Dimethyloctanol (**DMO**).

<sup>1</sup> Die bevorzugte Addition von  $H_2$  an die isolierte Doppelbindung des Citrals konnte mit den eingesetzten Katalysatoren bislang nicht beobachtet werden und spielt daher keine Rolle.

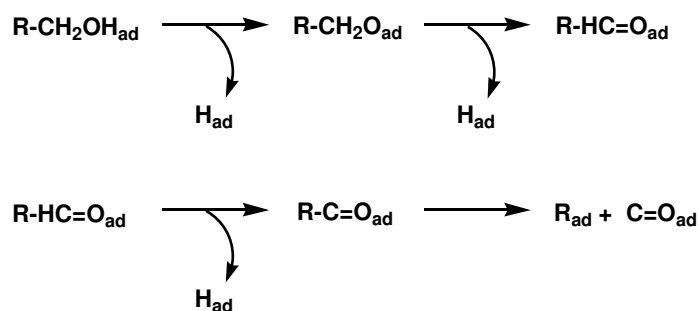
### 2.2.2.2 Nebenreaktionen

Sollten als Lösungsmittel Alkohole zum Einsatz kommen, so sind auch Acetalisierungsprodukte möglich (Halb- und Vollacetale), was *Aramendia et al.* bei der Pd-katalysierten Citralhydrierung in Methanol [17] und *Neri et al.* mit Ru-Katalysatoren in Gegenwart von Ethanol feststellen konnten [18]. Die gebildeten Acetale können dann ebenfalls hydriert werden bzw. durch Hydrogenolyse abreagieren, wie in Abbildung 7 am Beispiel des Citronellals dargestellt [19].



**Abbildung 7: Acetalisierung von Citronellal und Weiterhydrierung.**

Decarbonylierungsreaktionen von Aldehyden oder Alkoholen (s. Abbildung 8) konnte die Gruppe um *Baiker* für einen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in der Citralhydrierung bei erhöhter Standzeit mittels ATR-IR Spektroskopie<sup>2</sup> beobachten [20]. Stark an die Katalysatoroberfläche adsorbiertes CO sowie C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Fragmente und möglicherweise Dimere bzw. Oligomere des Citrals und seiner partiell hydrierten Produkte führten demnach zu einer extensiven Blockierung der Aktivzentren und einer irreversiblen Desaktivierung des Katalysators [20].



**Abbildung 8: Vereinfachte Darstellung der Decarbonylierung eines primären Alkohols [20].**

<sup>2</sup> Attenuated Total Reflection-infrared / Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie.



## 2.3 Selektivhydrierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden

### 2.3.1 Physikalisch-chemische Grundlagen

Prinzipiell ablaufende Reaktionen bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden sind in Abbildung 9 aufgezeigt [8]:

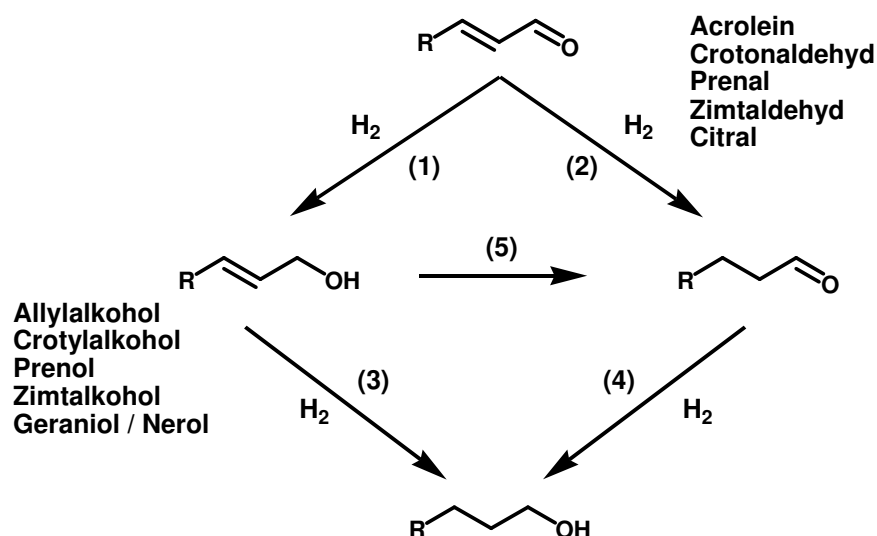


Abbildung 9: Reaktionsnetzwerk bei der Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde [8].

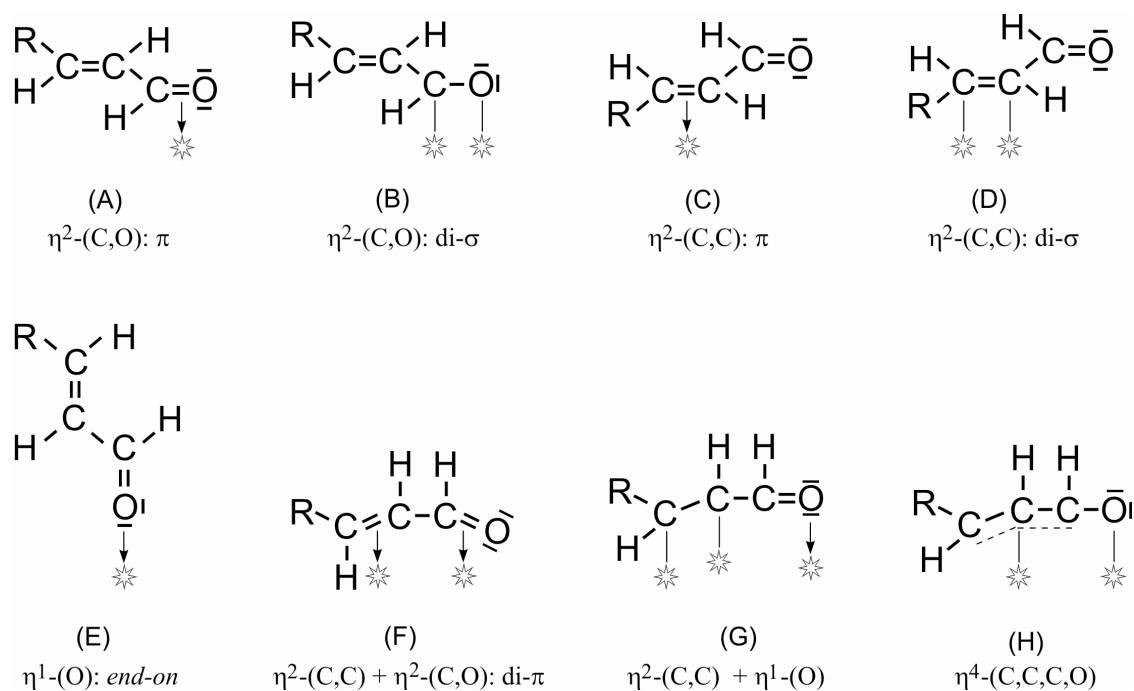
Im ersten Reaktionsschritt ergibt sich eine Konkurrenz zwischen der Hydrierung der konjugierten  $C=C$ -Doppelbindung und der Carbonylgruppe. Aus thermodynamischer Sicht wird Pfad (2), also über die Reduktion der  $C=O$ -Gruppierung (um  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$  negativere freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\ominus$ ), bevorzugt [21]. Diese ist zusätzlich aus kinetischen Gründen reaktiver gegenüber der  $C=O$ -Gruppe und somit resultieren beim Einsatz von herkömmlichen (monometallischen) Hydriermetallen wie Pd, Rh oder Pt auf nichtreduzierbaren Trägermaterialien zunächst die gesättigten Aldehyde, welche dann über Pfad (4) zum vollständig reduzierten Alkohol abreagieren können. Speziell bei den kurzkettigen Molekülen – wie Acrolein und Crotonaldehyd – sind die ungesättigten Alkohole nur zu einem geringen Maße vorhanden.

Um eine hohe Ausbeute an den wertvollen ungesättigten Alkoholen zu erhalten, müssen sowohl die Folgehydrierung (3) als auch die Isomerisierung (5) unterbunden werden. In den meisten Fällen werden daher Katalysatoren

benötigt, die vorzugsweise die C=O-Gruppe hydrieren, während die C=C-Bindung intakt bleibt. Dies kann jedoch nur mit einem entsprechenden Katalysatordesign gelingen, wobei beachtet werden muss, dass unabhängig vom Katalysator auch die reaktionstechnischen Einflüsse eine Rolle spielen.

### 2.3.2 Reaktionsmechanismus

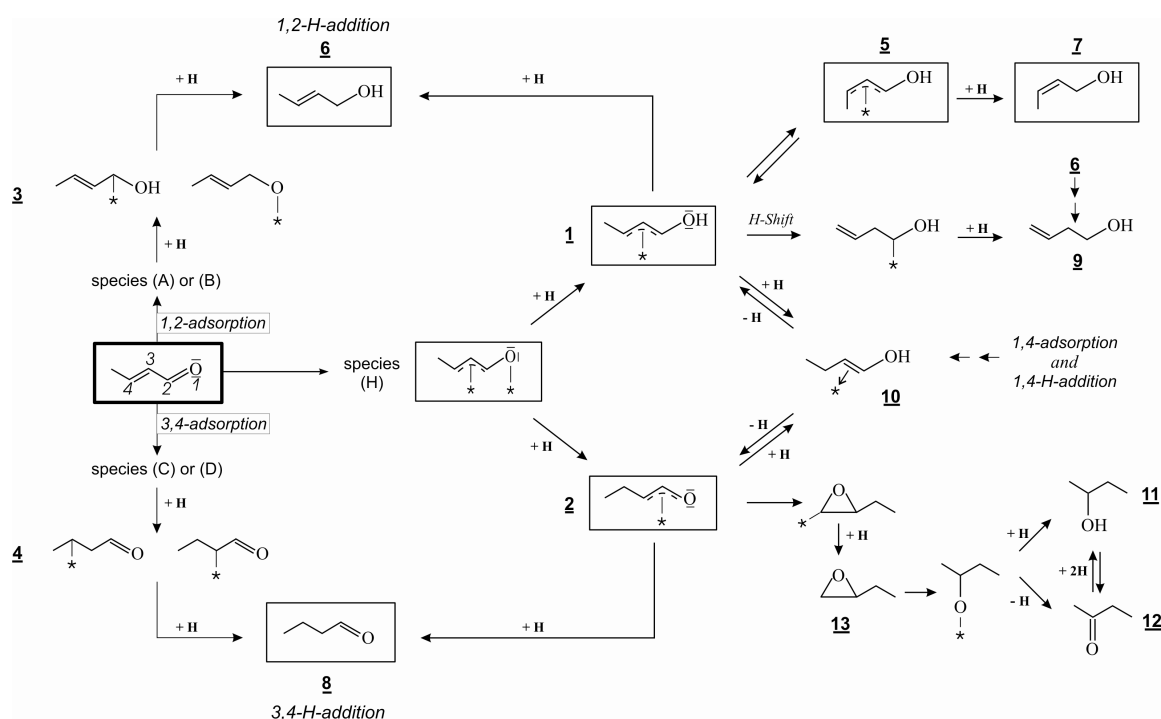
Die möglichen Adsorptionsmoden, die sich bei der Wechselwirkung der Molekülorbitale von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden mit den Valenzbändern eines Metalls bzw. dessen Oberfläche formulieren lassen, sind in Abbildung 10 dargestellt [8].



**Abbildung 10: Mögliche Adsorbatstrukturen für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde an Metalloberflächen [8].**

Die Oberflächenspezies können über die Carbonylgruppe (**A** und **B**) bzw. die konjugierte C=C-Bindung (**C** und **D**) entweder  $\pi$ - oder  $di-\sigma$ -gebunden vorliegen; die Koordination über den Carbonylsauerstoff (**E**) bezeichnet man als end-on-Struktur. Darüber hinaus existieren Adsorptionsmoden mit beiden funktionellen Gruppen (**F**, **G** und **H**).

Die Adsorptionsstrukturen bestimmen letztlich über die intramolekulare Selektivität einer Reaktion durch die Kinetik der stufenweisen Addition von ebenfalls adsorbierten Wasserstoffatomen nach einem von *Horiuti* und *Polanyi* [22] vorgeschlagenen Mechanismus (s. Abbildung 11, gezeigt am Beispiel von Crotonaldehyd).



**Abbildung 11: Horiuti-Polanyi-Mechanismus (linker Teil) mit Erweiterungen für α,β-ungesättigte Aldehyde [8].**

Reaktionspfade, die zu den Oberflächenspezies (1-5) bzw. Primärprodukten (6-8) führen, hängen dabei hauptsächlich von den intrinsischen Eigenschaften eines Metalls (s. Kapitel 2.3.3: Metallspezifität), Morphologie der Partikel, Wahl des Trägermaterials und sterischen Effekten von Substituenten an der C=C-Doppelbindung ab [21]. Die Bildung des ungesättigten Alkohols und des gesättigten Aldehyds verläuft dabei über eine 1,2- bzw. 3,4-Adsorption des α,β-ungesättigten Aldehyds über die adsorbierten Spezies **A** oder **B** bzw. **C** oder **D**, gefolgt von der schrittweisen Hydrierung der adsorbierten Carbonyl- bzw. Olefingruppierung über die halb-hydrierte Zwischenstufe (3) und/oder (4).

Darüber hinaus können aber auch beide Doppelbindungen adsorbieren, was mit XANES [23a] und HREELS [23b] festgestellt und durch theoretische

Berechnungen von *Delbecq* und *Sautet* [24] untermauert werden konnte. Welche Produkte nun aus der Spezies **H** entstehen können, hängt von der Addition des ersten Wasserstoffatoms ab. Wird es an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe addiert, so resultiert ein oberflächengebundenes *trans*- $\pi$ -Allyl-Intermediat (**1**), welches dann nach einer zweiten Addition eines Wasserstoffatoms *trans*-Crotylalkohol (**6**) bildet. Findet im Gegensatz dazu die primäre Hydrierung am terminalen C-Atom der Doppelbindung (C-4) statt, so resultiert eine oberflächengebundene oxo- $\pi$ -Allyl-Spezies (**2**), die dann zu *n*-Butyraldehyd weiterreagieren kann (**8**). Die zuvor beschriebenen Prozesse zu (**6**) bzw. (**8**) sind jedoch nicht über eine 1,4-Addition von Wasserstoff entstanden. Diese würde über die 1,4-Adsorptionsmode (**F** in Abbildung 10,  $\eta^2\text{-(C,C)}+\eta^2\text{-(C,O)}$ : di- $\pi$ ) gelingen, wodurch die enolartige Spezies (**10**) entstehen kann, von der allerdings bekannt ist, dass sie schnell weiter zum gesättigten Aldehyd (**8**) isomerisiert. Zusätzlich gibt es deutliche Hinweise auf einen Mechanismus über die  $\pi$ -Allyl- und oxo- $\pi$ -Allyl-Intermediate [21], da ebenfalls *cis*-Crotylalkohol (**7**), 2-Butanol (**11**) und Ethylmethyleketon (**12**) identifiziert werden konnten.

Ein Katalysator muss also für den Fall einer vorzugsweisen Hydrierung zu den ungesättigten Alkoholen, die 1,2-Adsorption energetisch begünstigen bzw. gleichzeitig eine 3,4-Adsorption diskriminieren. Dazu sollte das  $\eta^4$ -Adsorbat (**H**) vermieden werden, da außer den Verbindungen (**6**) und (**8**) weitere Nebenreaktionen eingeleitet werden können. Neben der entsprechenden Adsorptionsgeometrie des Substrats spielt der Bedeckungsgrad von dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche eine zentrale Rolle, was in Kapitel 2.4 näher beschrieben wird.

Darüber hinaus ist es wichtig zu wissen, welche Strukturen nach erfolgter Hydrierung stabilisiert werden und so möglicherweise noch lange genug auf der Metalloberfläche adsorbiert sind, dass eine weitere Reduktion erfolgen kann. Hierzu untersuchten *Vannice et al.* [25] die Flüssigphasenhydrierung von Citral und dessen Folgeprodukten (siehe Netzwerk in Abbildung 6) und konnten daraus qualitativ Adsorptionsgleichgewichtskonstanten in folgender Abstufung ableiten:

$$K_{\text{Citral}} > K_{\text{Citronellal}} > K_{\text{Geraniol}}, K_{\text{Nerol}} > K_{\text{Citronellol}} > K_{3,7\text{-Dimethyloctanol}}$$

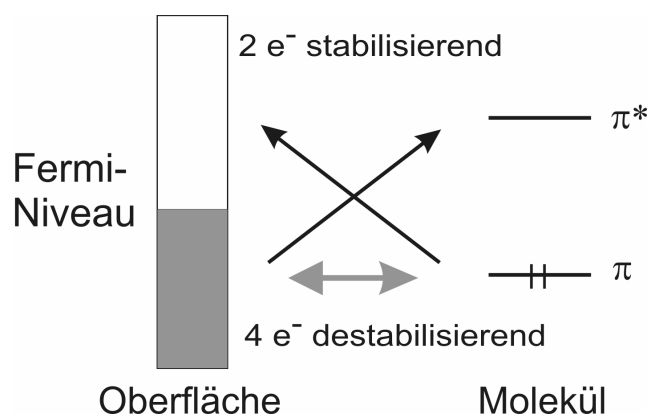
Aus dieser Reihenfolge wird ersichtlich, dass sich die Adsorption mit steigender Sättigung der Doppelbindungen abschwächt.

### 2.3.3 Metallspezifität

Bereits aus frühen Studien war bekannt, dass unpromotierte Metalle spezifische Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen aufweisen und somit bestimmend für den Verlauf einer Hydrierreaktion sind. Dabei sind Iridium und Osmium selektiv und Nickel, Rhodium sowie Palladium wenig bis unselektiv, während Platin, Ruthenium und Cobalt eine Zwischenstellung einnehmen [26a]. Diese Trends konnten in den darauf folgenden Arbeiten von *Sokol'skii et al.* [26b] für die Hydrierung von Crotonaldehyd ( $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Rh} \approx \text{Pt} \approx \text{Pd}$ ) bzw. von *Cordier* [26c] für Zimtaldehyd ( $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd}$ ) bestätigt werden. Die hohe intrinsische Selektivität von Pd zu den gesättigten Aldehyden kann dabei einer  $\eta^4$ -Adsorption zugeordnet werden, die dann eine 1,4-Addition von Wasserstoff zur Folge hat.

Wiederum die Gruppe um *Vannice* untersuchte die intrinsischen Eigenschaften von geträgerten  $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren, basierend auf Metallen der Gruppe VIII in der Citralhydrierung [27]. Bestätigt wurde erneut die hohe C=C-Selektivität für Ni, Rh und Pd und sowie die zuvor beschriebenen Eigenschaften von Os, Ru und Co. Allerdings zeigten Ir und Pt als Katalysatoren entgegen den bisher bekannten Ergebnissen nun überhaupt keine ungesättigten Alkohole als Hydrierprodukte.

Theoretischen Berechnungen zufolge ist einer der Schlüsselfaktoren zum Verständnis von erzielbaren Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen die so genannte *d*-Bandweite [24,28,29]. Danach sollte mit steigender Elektronendichte und somit hoher *d*-Bandweite die repulsive 4-Elektronenwechselwirkung eines Metalls mit der C=C-Bindung erhöht und infolgedessen zu einer Destabilisierung der Adsorption führen. Im Gegensatz dazu wäre die Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System der C=O-Gruppe bevorzugt. Dies bezeichnet man als stabilisierende 2-Elektronenwechselwirkung, die auf dem Prinzip der *Donation / Backdonation* basiert (s. Abbildung 12) [30].



**Abbildung 12: Elektronische Wechselwirkung eines Moleküls mit einer Metalloberfläche [30].**

Die berechneten Werte für die *d*-Bandweite ( $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Ir}, \text{Os}$ ) können dabei die experimentell bestimmten Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen widerspiegeln.

Es sei an dieser Stelle noch einmal erwähnt, dass alleine durch den Einsatz von Acrolein als Substrat, bei dem eine sterische Wechselwirkung mit der Metalloberfläche durch fehlende Substituenten ausgeschlossen werden kann, die intrinsischen Eigenschaften eines Metalls bzw. Katalysators bestimmt werden können. Bei allen anderen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden müssen sterische und/oder elektronische Wechselwirkungen, verursacht durch Substituenten am terminalen C-Atom der konjugierten Doppelbindung, in eine Diskussion einbezogen werden [21].

Neben den Selektivitätseigenschaften wurden von Vannice ebenfalls die unterschiedlichen Aktivitäten der Metalle ermittelt [27]. Durch eine Auftragung der spezifischen Aktivität (TOF, *Turnover frequency*) gegen den %*d*-Charakter eines Metalls erhält man ein so genanntes *Vulcan-Plot* mit Pd an der Spitze (s. Abbildung 13).<sup>3</sup> Der %*d*-Charakter stellt dabei einen empirischen Indikator für den Beitrag von *d*-Elektronen zu spd-hybridisierten Orbitalen nach der von Pauling entwickelten *Resonance Valence Bond Theory* dar [31].

<sup>3</sup> Fe fehlt in der Auftragung, da es keine Aktivität zeigte – möglicherweise wegen schneller Desaktivierung.

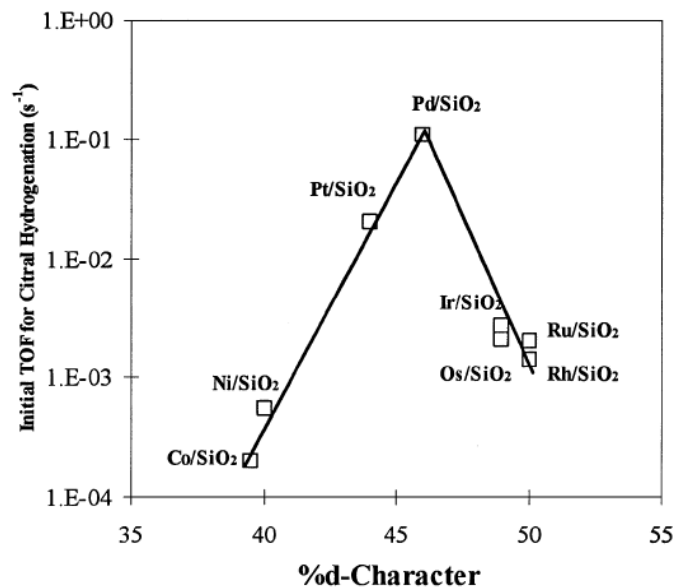
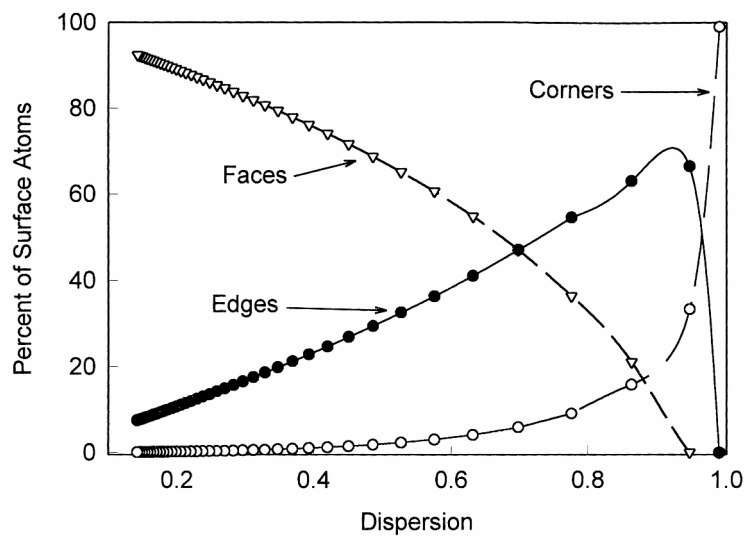


Abbildung 13: Korrelation der Aktivität (TOF) eines Metalls mit dem %d-Charakter [27].

### 2.3.4 Struktursensitivität

Hinter dem Begriff Struktursensitivität verbirgt sich ein komplexes Zusammenspiel aus morphologischen, elektronischen und substratspezifischen Eigenschaften. Zumeist wird sie jedoch mit Partikeldurchmessern des Metalls korreliert, da sowohl Aktivitäts- (TOF) als auch Selektivitätsprofile einer Reaktion durch eine unterschiedliche Dispersität beeinflusst werden können [21]. Dies hängt damit zusammen, dass der Anteil exponierter Oberflächenatome an Flächen, Ecken und Kanten bei unterschiedlicher Partikelgröße stark variiert (s. Abbildung 14) [32]. Bei niedriger Dispersität dominieren Flächenatome, während bei kleineren Partikeln die Atome an Ecken und Kanten den Hauptteil ausmachen.

Eine starke Abhängigkeit von der Partikelgröße wurde von *Gallezot et al.* in der Hydrierung von Zimtaldehyd mit monometallischen Platinkatalysatoren festgestellt [33]. Größere Partikel ( $d \sim 5$  nm) wiesen 98% Selektivität zu Zimtalkohol auf (bei einem Umsatz von 50%), während kleinere Partikel – im Bereich von 1,3 nm – nur 83% Selektivität erzielten.



**Abbildung 14: Anteil von Oberflächenatomen auf Flächen, Ecken und Kanten mit variierender Dispersität [32].**

Gleiches konnte für Rhodium- [33], Ruthenium- [34a] und Cobaltkatalysatoren [34b] nachgewiesen werden. Als Grund dafür wurde die gehinderte Adsorption der konjugierten C=C-Bindung durch sterische Abstoßung zwischen dem aromatischen Ring und den Flächen, die vermehrt bei größeren Partikeln auftreten, genannt.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden struktursensitiv ist, da weitere Beispiele diese Aussage stützen konnten. So zeigte sich, dass an Pt(111)-Oberflächen die Adsorptionsgeometrie **B** (s. Abbildung 10) bevorzugt ist, welche die Hydrierung zu ungesättigten Alkoholen fördert, während an Pt(111)-Stufen sowie an Pd(110) die Konfiguration **C** dominiert und so selektiv die C=C-Bindung hydriert wird. Prenal konnte in der Gasphase an Pt(111) mit einer Selektivität von 65% ( $X = 20\%$ ) zu Prenol hydriert werden, wogegen an Pt(110)-Flächen nur der gesättigte Aldehyd und der gesättigte Alkohol gebildet wurden, da letztgenannte Pt(110)-Fläche die Aktivierung des kompletten konjugierten Systems zulässt und eine 1,4-Addition von Wasserstoff folgt. Pt(111) hingegen ist so dicht gepackt, dass durch die beiden Methylgruppen an der Doppelbindung die Adsorption sterisch gehindert wird [21]. Weitere Beispiele sind die Hydrierung von Citral [35] und Crotonaldehyd [36] an Platinkatalysatoren und die von Acrolein an Silber- [37]

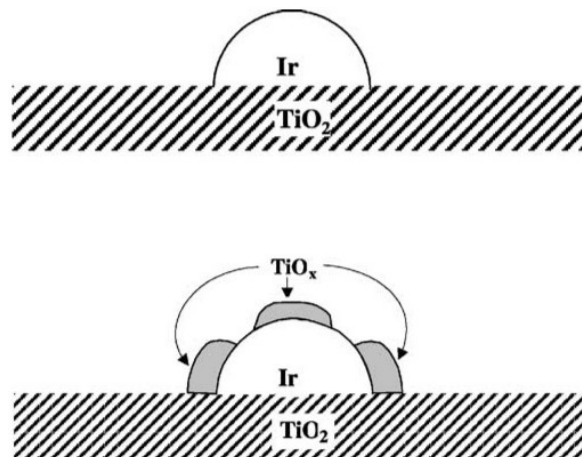


und Goldkatalysatoren [38]. Jedoch finden sich in der Literatur auch Fälle, die besagen, dass keine Struktursensitivität vorliegt, wie z. B. bei der Hydrierung von Crotonaldehyd mit Pt- [39] oder bei der Citralhydrierung mit Ru-Katalysatoren, bei der Selektivitäten zu Geraniol/Nerol von 40% erreicht wurden, was unabhängig von der Ru-Partikelgröße war [40].

### **2.3.5 Einfluss des Trägermaterials**

Um die spezifische Oberfläche eines Aktivmetalls zu erhöhen, werden in der Regel verschiedene Trägermaterialien zur Präparation von Heterogenkatalysatoren eingesetzt. Dies sind meist Aktivkohlen oder poröse Metalloxide (z. B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ). In vielen Fällen und abhängig von der jeweiligen Reaktion übt der Träger keinen Einfluss auf die Reaktion aus und ist somit inert. Es gibt jedoch auch zahlreiche Beispiele, bei denen spezielle Trägermaterialien die maximal erreichbaren Selektivitäten bei der Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde enorm beeinflussen. So zeigten *Gallezot et al.*, dass bei geträgerten Edelmetallkatalysatoren (Pt, Ru und Rh) durch den Einsatz von Graphit im Vergleich zu Aktivkohle die Selektivität zu Zimtalkohol bei der Zimtaldehydhydrierung deutlich gesteigert werden kann [6,33]. Dieser Befund wurde von den Autoren als ein vom „Makroligand“ Graphit ausgehender elektronischer Ligandeneffekt interpretiert: Die Elektronendonoreigenschaften des Trägers führen – ähnlich wie bei der Zugabe von Basen [6] – zu einer Diskriminierung zwischen der Hydrierung der (dann bevorzugten) C=O-Gruppe und jener der C=C-Bindung. Dabei ist noch die Lage der Metallpartikel entscheidend, da Graphit ein zweidimensionaler Leiter ist und zwischen den Basalebenen keine Leitfähigkeit besteht. Nur wenn die Partikel am Ende dieser Ebenen abgeschieden werden, kann durch Elektronendonation die Elektronendichte am Metall erhöht werden, was die Selektivität zum ungesättigten Alkohol steigert. Aber auch beim Einsatz von oxidischen Trägermaterialien wurden besondere Effekte auf die Hydriereigenschaften diverser Katalysatoren entdeckt, speziell bei Verwendung von partiell reduzierbaren Oxiden wie  $\text{TiO}_2$  [37b,39,41],  $\text{ZrO}_2$  [38] oder  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [42]. Ist die bei der Katalysatorvorbehandlung gewählte

Reduktionstemperatur zu niedrig ( $T_R = 473\text{ K}$ , *low-temperature reduction* (LTR)), so erhält man einen gewöhnlichen Metall-Trägerkatalysator (s. Abbildung 15 oben). Bei höherer Reduktionstemperatur jedoch ( $T_R = 773\text{ K}$ , *high-temperature reduction*, HTR) wird der Träger unter Bildung von Fehlstellen partiell reduziert. Die oxidierten Spezies ( $\text{TiO}_x$ ) „dekoriern“ den Metallnanopartikel und können so die Hydriereigenschaften beeinflussen (s. Abbildung 15 unten). Diesen Effekt bezeichnet man als SMSI (*strong metal-support interaction*).



**Abbildung 15: Modell für Aktivzentren; oben Ir/TiO<sub>2</sub>-LTR und unten Ir/TiO<sub>2</sub>-HTR [41].**

Diese Lewis-aciden Fehlstellen ( $\text{Ti}^{3+}$  oder Sauerstofffehlstellen) befinden sich an der Grenzfläche Metall/Träger und sind nun in der Lage, das Energieniveau des antibindenden  $\pi^*_{\text{CO}}$ -Orbitals zu erniedrigen. Dadurch kann die Koordination und damit Aktivierung der Carbonylgruppe über ein freies Elektronenpaar bevorzugt ablaufen [21]. Solch eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung konnte von *Iwasawa et al.* bei Hydrierversuchen mittels deuteriertem Acrolein nachgewiesen werden, wobei die Autoren folgerten, dass im Falle von  $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ir/Nb}_2\text{O}_5$  Wasserstoff am „reinen“ Metall dissoziativ adsorbiert, über die Oberfläche bis zur Grenzfläche Metall/Träger migriert und dort den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd, der über die C=O-Bindung an einer Metall-NbO<sub>x</sub>-Spezies adsorbiert ist, hydriert [42]. Bei einem Vergleich von Pt-Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in der Gasphasenhydrierung von Zimtaldehyd zeigte ebenso nur der  $\text{TiO}_2$ -geträgerte Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol ( $S = 12,6\%$  für  $T_R = 473\text{ K}$  bzw.  $37,2\%$  für den  $T_R = 773\text{ K}$ ) [39].

Eine andere Möglichkeit ist die Ausbildung einer Legierung zwischen Aktivmetall und Trägermaterial, wie z. B. bei Pt auf  $\text{SnO}_2$  im Bereich von 170-250 °C, was mit XRD bestätigt werden konnte (PtSn-Legierung) [43]. Bei Temperaturen oberhalb 250 °C bildet sich dann eine andere legierte Phase ( $\text{PtSn}_2$ ) aus, die im Vergleich zu PtSn sowohl eine geringere katalytische Aktivität als auch Selektivität zum ungesättigten Alkohol Crotylalkohol bei der Hydrierung von Crotonaldehyd aufzeigte.

Des Weiteren ist es möglich, durch vorgegebene Geometrien des Trägermaterials Adsorptionsmoden zu bevorzugen bzw. die unerwünschten zu schwächen. Prädestiniert dafür erscheinen Zeolithe mit ihren wohldefinierten Kanalstrukturen. So konnten in Zeolith Y beispielsweise  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  oder  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  durch Ionenaustausch abgeschieden und durch anschließende Calcination und Reduktion Metallnanopartikel ( $d = 1\text{-}5\text{ nm}$ ) erhalten werden [44]. Bei einem Vergleich mit aktivkohlebasierten Katalysatoren in der Hydrierung von Zimtaldehyd zeigten diese Zeolithkatalysatoren eine höhere Selektivität zum ungesättigten Alkohol, was dadurch erklärt wurde, dass eine end-on Adsorption (siehe Adsorbatstruktur **E**, Abbildung 10, S. 13) des Zimtaldehyds bevorzugt wird, da die sterische Hinderung der C=C-Bindung zu groß ist. Die höchsten Selektivitäten erreicht man daher, wenn zwischen Metallcluster und der Käfigstruktur des Zeoliths kein weiterer Platz für die sterisch anspruchsvolleren Substituenten der C=C-Gruppe zur Verfügung steht und so fast ausschließlich über die Konfiguration **E** Zimtalkohol ( $S = 97\%$ ) erhalten wird. Setzt man nun Prenal ein, welches lediglich zwei Methylsubstituenten im Vergleich zu Zimtaldehyd aufweist, so kann das Molekül komplett in die Zeolithstruktur diffundieren und somit auch eine Adsorption über die Olefinbindung ermöglicht werden, was zu weitaus geringeren Selektivitäten des ungesättigten Alkohols führt.

### **2.3.6 Einfluss von Zweitmetallen**

Bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden kann der Einsatz von Zweitmetallen zu einer beträchtlichen Selektivitätssteigerung hin zu den

ungesättigten Alkoholen führen. Das Grundprinzip dabei ist, Metalle aus der Platingruppe wie Pt, Rh oder Ru mit einem elektropositiveren Zweitmetall wie Fe und Co (*d*-Metalle) oder Ge und Sn (*p*-Metalle) zu kombinieren. Die Zugabe der Promotoren kann sowohl *in situ* (in ionischer Form zu einer Reaktionslösung unter reduzierenden Bedingungen) oder *ex situ* (Synthese von bimetallic Katalysatoren) erfolgen [21]. Auch hier ist es Ziel, durch ein leicht oxidierbares Zweitmetall die *d*-Elektronendichte am Metall der Platingruppe – und damit die repulsive 4-Elektronenwechselwirkung – zu erhöhen, während die *Backdonation* zum  $\pi^*_{CO}$ -Orbital verstärkt wird.

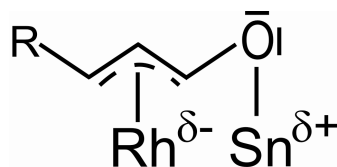
Zahlreiche Beispiele wurden publiziert, so z. B. Ir-Fe/TiO<sub>2</sub> [41], Rh-Ge/TiO<sub>2</sub> und Pt-Ge/TiO<sub>2</sub> [45], Rh-Sn/SiO<sub>2</sub> [46,47a,48], Pt-Sn/MgO [47b] Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> [49] und Pt-Sn/CeO<sub>2</sub>/C [50] für die Hydrierung von Citral.

Der Grund für die Selektivitätssteigerung lässt sich damit gut beschreiben, jedoch wurden auch Beispiele über eine deutlich verbesserte Aktivität der bimetallic gegenüber den monometallic Katalysatoren berichtet. Dies lässt sich durch einen synergistischen Effekt erklären, da die Abgabe von Elektronen des Zweitmetalls zur Bildung von sauren Lewiszentren führt, an denen die polare Carbonylgruppe adsorbieren und für eine Hydrierung aktiviert werden kann.

Das System Rh-Sn/SiO<sub>2</sub> kann neben den eben erwähnten Effekten aber auch in anderer Art und Weise zu einer Selektivitätssteigerung führen, was primär von der Syntheseroute abhängig ist. Die Katalysatoren können durch eine kontrollierte Oberflächenreaktion (CSR-Methode; *controlled surface reaction*) mit organometallic Verbindungen hergestellt werden [21]. Dabei wird nach der Synthese des monometallic Rh/SiO<sub>2</sub> Katalysators (z. B. mit Rh(acac)<sub>3</sub> als Precursor) das Zweitmetall (Sn) durch Zugabe von Tetra-*n*-butylzinn (Sn(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) unter Wasserstoffatmosphäre mit anschließender thermischer Behandlung eingeführt. Unter diesen Bedingungen wird der partiell alkylierte Rh-Sn-Oberflächenkomplex unter Abspaltung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen zersetzt [51]. In Abhängigkeit von der Vorbehandlung können dabei jedoch auch Fragmente des Rh[Sn-(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>x</sub>]<sub>y</sub> zurückbleiben, wie z. B. bei einer partiellen Hydrogenolyse bei 373 K [52]. Mit x = 2 und y = 1 wurde bei der Flüssigphasen-

hydrierung von Citral bei 76 bar und 340 K eine Selektivität zu Geraniol/Nerol von 96% bei 100% Umsatz erhalten. Neben den elektronischen Effekten liegt bei diesem Katalysator eine sterische Hinderung durch die sperrigen *n*-Butylfragmente vor, die eine Koordination über die C=O-Funktion begünstigen (**E** in Abbildung 10). Werden aber durch erneute thermische Behandlung (630 K) die restlichen Butylgruppen entfernt, so nimmt die Selektivität auf 6% ab. Der reine bimetallische Rh-Sn Katalysator ist jedoch keineswegs unselektiv, was wiederum von den Legierungen abhängt, die sich durch den thermischen Einfluss ausbilden. Liegt eine zinnreiche Phase an der externen Oberfläche vor, so wurde berichtet, dass diese Materialien unselektiv gegenüber der Bildung von ungesättigten Alkoholen sind [21].

Andererseits finden sich Studien zur Hydrierung von Citral und Crotonaldehyd, bei denen hohe Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen erzielt wurden, wenn bimetallische Zentren polaren Charakters vorlagen (z. B.  $\text{Rh}^{\delta-}\text{-Sn}^{\delta+}$  oder  $\text{Ru}^{\delta-}\text{-Fe}^{\delta+}$ , s. Abbildung 16) [53], was mit Hilfe von XANES bestimmt werden konnte [54].



**Abbildung 16: Polarisierte Rh-Sn-Legierung [21].**

### 2.3.7 Lösungsmittelleffekte

Der Einfluss von Lösungsmitteln auf verschiedene Arten von Reaktionen ist in der Literatur für die organische Synthese gut beschrieben [55] und gleiches gilt für die heterogene Katalyse, jedoch herrscht hier wenig Klarheit über die mechanistische Basis der beobachteten Effekte [35]. Lösungsmittelleffekte in der heterogenen Katalyse wurden durch Korrelation von Reaktionsgeschwindigkeiten und Produktverteilungen mit Polarität und Permittivität rationalisiert [56]. Obwohl es keinen Zweifel gibt, dass Lösungsmittel einen

Einfluss auf die Kinetik einer Reaktion ausüben können, ist die Situation im Falle von geträgerten Heterogenkatalysatoren wegen möglicher Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Träger bzw. den daraus resultierenden Diffusionseffekten im Porengefüge der Materialien weitaus komplizierter. Daher sind vermehrt Arbeiten auf diesem Gebiet nötig, um solche Effekte zu verstehen und quantifizieren zu können [35]. Eine umfassende Studie zum Einfluss von Lösungsmitteln auf Aktivität und Selektivität in der Hydrierung von Citral an einem Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator wurde von *Mukherjee* und *Vannice* durchgeführt [19,57]. Sie setzten acht nicht-reaktive Lösungsmittel – *n*-Amylacetat, Ethylacetat, *n*-Hexan, Cyclohexan, THF, *p*-Dioxan, Ethanol und Cyclohexanol – mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften ein. Anhand der resultierenden Ergebnisse für die initiale TOF konnten sie zeigen, dass es signifikante Unterschiede unter den Lösungsmitteln gibt, allerdings wurde keine Abhängigkeit zu den jeweils spezifischen Eigenschaften wie Permittivität, Polarität oder Viskosität festgestellt; die Selektivitäten waren davon nahezu unbeeinflusst.

Im Gegensatz dazu konnten *Aramendia et al.* [17] in der Citralhydrierung mit Pd/SiO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub> Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Permittivitäten der eingesetzten Lösungsmittel (Cyclohexan < *p*-Dioxan < THF < Methanol) korrelieren, wobei die Aktivität bei niedriger Permittivität um ca. eine Größenordnung höher war als bei Methanol. Allerdings wurde ebenso über die Bildung von Halb- und Vollacetalen des Citrals mit Methanol berichtet, und diese sind im Allgemeinen schwieriger zu hydrieren.

Es wurden auch so genannte „Green Solvents“ wie überkritisches Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>) und ionische Flüssigkeiten eingesetzt. Bei der regioselektiven Hydrierung von Zimtaldehyd und Crotonaldehyd mit Pd/C in scCO<sub>2</sub> konnte jeweils vollständiger Umsatz erreicht werden [58]. Die Citralhydrierung wurde mit Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 313 K und 190 bar in scCO<sub>2</sub>, Hexan und Ethan als Lösungsmittel durchgeführt und dabei mittels ATR-IR Zersetzungsreaktionen untersucht [20]. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten wird separat unter 2.6.2.1 diskutiert.

### 2.3.8 Reaktionstechnische Aspekte

Ein immens wichtiger Faktor, der neben der Präparation und dem Design von Katalysatoren oft vernachlässigt wird, ist das entsprechende Reaktorkonzept zur Verbesserung von Produktivität und Selektivität eines Prozesses. Die meisten Reaktionen werden in mehrphasigem (G/L/S) Batchbetrieb mit suspendiertem Katalysator (*slurry*) durchgeführt. Vorteil ist hier die hohe Flexibilität, einfaches Reaktorkonzept und die Möglichkeit, schnell Testreihen durchführen zu können. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch, dass man Verweilzeiten, also die Kontaktzeit des Substrats mit dem Katalysator, nicht präzise einstellen bzw. kontrollieren kann [21]. In einem komplexen Reaktionsnetzwerk mit Parallel- und Folgereaktionen ermöglicht man folglich bereits umgesetzten Eduktmolekülen eine Readsorption und so eine mögliche Weiterreaktion. Gerade dadurch nimmt die Selektivität bei hohen Umsätzen zu ungewünschten Folgeprodukten ab.

Im Allgemeinen lässt sich die Selektivität zu einem Zwischenprodukt bei einer Folgereaktion durch Erniedrigung der Verweilzeit erhöhen. So wurden *Trickle-bed*-Reaktoren für die Hydrierung von Crotonaldehyd [59] und Citral [47b] eingesetzt, wobei bei letzterem eine Selektivität von 97% bei ebenfalls 97% Umsatz an einen Pt-Sn/MgO-Kontakt erhalten werden konnte. Neuere Entwicklungen sind die Anwendung von Monolithstrukturen und Mikroreaktoren. Beim Einsatz von Monolithen in kontinuierlichen Reaktionssystemen lassen sich noch genauere Verweilzeiten aufgrund der definierten Kanalstruktur bestimmen, und zusätzlich weisen sie kürzere Diffusionswege und einen geringeren Druckverlust auf, wodurch ein *Scale-up* einfacher umzusetzen ist [21]. Für Mikroreaktoren charakteristisch sind der deutlich verbesserte Stoff- und Wärmetransport, was für höhere Prozesssicherheit sorgt und dazu bei exothermen, komplexen Reaktionen Selektivitäten erhöhen kann. So wurde bereits eine mit Ru und Kohlenstoff beschichtete Mikrostruktur erfolgreich in der Hydrierung von Acrolein eingesetzt [60].

Ein weiterer bedeutsamer Aspekt ist, dass sich über eine kontinuierliche Fahrweise die Langzeitstabilität eines Katalysators sowie sein Desaktivierungsverhalten genauer studieren lassen.

## 2.4 Silber- und Goldkatalysatoren in Hydrierreaktionen

In Kaptiel 2.3.3 wurden bereits die spezifischen Eigenschaften verschiedener Übergangsmetalle vorgestellt. Wenn es um Metallspezifitäten geht muss allerdings beachtet werden, dass es mit Ag und Au zwei Metalle gibt, die außergewöhnliche Eigenschaften bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden aufweisen [8,21]. Silberkatalysatoren spielen in der Katalyse eine bedeutende Rolle bei der Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid, als Hydriermetall ist Ag jedoch weitgehend unbekannt.

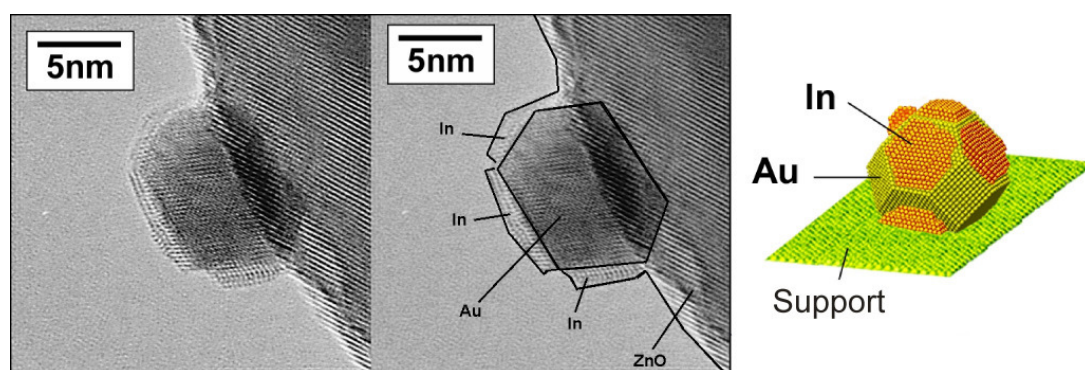
Gold, als edelstes Metall, galt lange Zeit generell als katalytisch inaktiv, da es die meisten Substrate aus der Gasphase nicht adsorbiert [61]. Erst seit den Arbeiten von *Bond et al.* in den 1970er Jahren [62], in der 1,3-Butadien mit trägerfixiertem Gold selektiv hydriert wurde, konnte eine Wende eingeleitet werden. Der endgültige Durchbruch kam dann durch die Gruppe um *Haruta*, denen es erstmalig gelang, Goldnanopartikel durch nasschemische Verfahren auf einem Träger zu fixieren und erfolgreich in der CO-Oxidation einzusetzen [63]. Etwa zur gleichen Zeit berichteten *Shibata et al.* [64], dass eine oxidierte, amorphe AuZr-Legierung (30 Atom% Au) die Hydrierung von But-2-enal und 2-Methylprop-2-enal mit maximalen Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen (von ca. 59% bzw. 47%) katalysiert. *Claus et al.* berichteten dann über die Eignung von Au/SiO<sub>2</sub> und Au/ZrO<sub>2</sub> für die selektive Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol [65]. Den Einfluss der Synthesemethode auf die Hydrieraktivität von Au/ZnO und Au/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren in der Reduktion von Crotonaldehyd wurde später von *Hutchings et al.* untersucht [66]. Dabei zeigten die Katalysatoren, die durch simultane Fällung präpariert wurden, eine deutlich höhere Aktivität, als die durch Imprägnierung hergestellten, bei gleichem Selektivitätsmuster.

Seit dieser Zeit gab es einen wahren „Goldrausch“ und für viele Reaktionen, bedeutend für die chemische Industrie als auch für die Umweltkatalyse, zeigt hoch disperses Gold – im Bereich von 1-10 nm – bemerkenswert hohe Aktivitäten. Eine Übersicht über die Historie der Goldkatalyse und wichtige Anwendungen geben z. B. *Hashmi* und *Hutchings* [67] sowie *Corti et al.* über den kommerziellen Einsatz von Goldkatalysatoren [68].

Die Gruppe um *Claus* konnte in mehreren Arbeiten zu Ag- [37,69] und Au-



Trägerkatalysatoren [38,70] herausstellen, dass sie die Metalle der Wahl sind, wenn es um die Hydrierung der beiden einfachsten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde (Acrolein und Crotonaldehyd) geht. Sie zeigten, dass durch Promotieren von  $\text{Ag/SiO}_2$  mit Indium die chemoselektive Synthese von Allylalkohol (maximale Selektivität = 75%, Ausbeute = 70%) aus Acrolein mit molekularem Wasserstoff in hohen, auch technisch attraktiven Raum-Zeit-Ausbeuten ermöglicht wird [71]. In der Citralhydrierung konnten ebenfalls hohe Selektivitäten zu Geraniol/Nerol von 76% bei 93% Umsatz erreicht werden [46]. Neben Ag-In-Katalysatoren eignen sich auch Au-In-Katalysatoren für die bevorzugte Hydrierung der C=O-Gruppe. Bei der Charakterisierung dieser bimetallischen Systeme u. a. mit HRTEM wurde eine selektive Deposition der Flächenplätze einkristalliner Goldpartikel durch Indium beobachtet, während dessen Ecken und Kanten frei blieben und als Aktivzentren für die Adsorption und Aktivierung der C=O-Gruppe identifiziert wurden [21,72].



**Abbildung 17: HRTEM-Aufnahme von Au-In/ZnO (links) und Oberflächenmodell (rechts); Indium dekoriert bevorzugt die exponierten Flächen der Goldpartikel, während die Kanten unbedeckt bleiben [21,72].**

Kürzlich wurden von *De Vos et al.* über die Anwendung von Ag- und Co-Nanokolloiden in der Hydrierung von Zimtaldehyd, Citral und *trans*-2-Hexenal berichtet [73]. Die Kolloide wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Alkohole wie Ethanol, 2-Pentanol und Amide wie DMF, DMA<sup>4</sup>) mit Polyvinylpyrrolidon hergestellt bzw. stabilisiert und ebenfalls in diesen Lösungsmitteln getestet. Für

<sup>4</sup> DMF... *N,N*-Dimethylformamid; DMA...*N,N*-Dimethylacetamid

die Ag-Kolloide (ca. 4 nm) konnten dabei in Kombination mit DMA die besten Ergebnisse erzielt und in der Citralhydrierung die ungesättigten Alkohole mit einer Selektivität von bis zu 75% bei hohen Umsätzen gewonnen werden.

Bei der Flüssigphasenhydrierung von Zimtaldehyd konnten *van Bokhoven et al.* mit Pt und Au auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerten Katalysatoren zeigen [74], dass die Au-Cluster im Vergleich zu Pt (bei gleicher Größe von ca. 1 nm) sowohl aktiver als auch selektiver für die Reduktion der Carbonylgruppe waren. Die maximale Selektivität zu Zimtalkohol lag bei 89% und somit konnte mit bis zu 84% Ausbeute der ungesättigte Alkohol gewonnen werden. *Galvagno et al.* setzten als erste erfolgreich einen Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in der Citralhydrierung ein [75]. Sie konnten dabei Selektivitäten zu Geraniol/Nerol von über 95% bei 90% Umsatz erzielen. Ausschlaggebend für die hohe Selektivität ist dabei die Rolle des Trägermaterials (ein Eisenoxy-hydroxid), in dem Fe die Carbonylgruppe aktiviert, wie bereits unter 2.3.6 beschrieben. Die Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurden ebenfalls erfolgreich in anderen Hydrierungen ( $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone) sowie in Oxidationen und der Direktsynthese von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus Wasserstoff und Sauerstoff eingesetzt [76].

Dabei überrascht, dass Silber (und Gold) überhaupt als Hydrierkatalysatoren in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden können, da aus theoretischen und experimentellen Studien bekannt ist, dass Wasserstoff nur sehr schwach mit Silberoberflächen (Einkristalle) in Wechselwirkung tritt und daher keine dissoziative Chemisorption stattfinden kann [77]. Als Grund hierfür wurde ein komplett gefülltes *d*-Band als auch die Lage des *d*-Bandzentrums relativ zum Fermi-niveau für die fehlende Reaktivität mit H<sub>2</sub> diskutiert [78]. *Boudart et al.* konnten jedoch zeigen, dass bei Temperaturen oberhalb von 70 °C ein H-D-Isotopenaustausch ablaufen kann [79], was mit der Anhebung von *d*-Elektronen in *s*-Orbitale erklärt wurde. Kürzlich berichteten *Rösch* und Mitarbeiter darüber hinaus, dass die H<sub>2</sub>-Aktivierung an Ag(111) durch *subsurface O* stark vereinfacht wird [80]. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Claus et al.* in der Ag/SiO<sub>2</sub>-katalysierten Gasphasenhydrierung von Acrolein [81]. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Sauerstoffvorbehandlung der Katalysatoren eine Erhöhung der Aktivität auf das zwei- bis dreifache erreicht werden kann.

Des Weiteren konnte die Selektivität zu Allylalkohol auf über 50% gesteigert werden, wenngleich bei höherem Umsatz (> 90%) die Folgehydrierung zu Propanol dominiert. Durch XPS-Untersuchungen wurde festgestellt, dass keine Sauerstoffspezies an der Katalysatoroberfläche vorhanden waren, wenn eine reduktive Vorbehandlung nachgeschaltet wurde. Allerdings ist bereits aus frühen Studien zur Versprödung von Silber bekannt, dass gelöster Sauerstoff selbst bei hohen Temperaturen (bis 800 °C) noch im Bulk des Silbers verbleiben kann [82]. Daher wird angenommen, dass *subsurface O*, der durch die oxidative Vorbehandlung eingeführt wurde, eine partielle Ladungsverschiebung an der Oberfläche der Silberpartikel induziert und dadurch die Hydriereigenschaften maßgeblich beeinflusst [81]. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von *Fuji et al.*, die über IRA-Spektroskopie (*infrared reflection absorption*) und *ab initio*-Berechnungen feststellten, dass Acrolein an elektropositiv geladenen Ag-Zentren (wie an Ecken, Kanten oder Stufen der Silberpartikel) über die Carbonylgruppe koordiniert wird [83]. Somit lässt sich die erhöhte Aktivität von Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in der Gasphasenhydrierung von Acrolein (Crotonaldehyd) durch solche Ag-Zentren erklären, die durch im Metall gelösten Sauerstoff entstehen. Diese beeinflussen möglicherweise auch die Selektivität zu Allylalkohol über eine verstärkte Wechselwirkung zwischen der C=O-Gruppe und elektropositivem Ag, wenngleich es erscheint, als würde eine „optimale“ Ladung existieren, da zu stark elektropositives Ag nur zu erhöhter Aktivität, nicht jedoch zu erhöhter Selektivität führt [81].

Im Falle von Au berichteten *Stobinski et al.*, dass eine H<sub>2</sub>-Chemisorption an ungesinterten Goldfilmen nur an niedrig koordinierten Goldatomen über die Bildung von Goldhydrid-Komplexen erfolgen kann [84]. Somit sollte mit steigendem Anteil von Ecken und Kanten der Goldpartikel, also mit höherer Dispersität, die Chemisorption von Wasserstoff begünstigt werden, was gleichzeitig bedeutet, dass hierbei eine Partikelgrößenabhängigkeit vorliegt [70a].

Die Eigenschaft des dissoziativ gebundenen Wasserstoffs hat somit ebenso einen Einfluss, wie bereits diskutierte andere Faktoren. Da im Vergleich zu herkömmlichen Platinmetallen Wasserstoff an Ag und Au nur schwach gebunden vorliegt (Ag ist das Metall mit der niedrigsten Wasserstoff-Bindungsenergie, für

Ag(110)  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  [85]), ist dies ein weiterer Grund für die herausragenden Eigenschaften bei der Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde.

Unter 2.3.5 wurde bereits die Beeinflussung einer heterogenkatalytischen Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden durch verschiedene Trägermaterialien beschrieben. Im folgenden Kapitel soll nun Polyanilin eingeführt werden, welches in der vorliegenden Arbeit als Träger für Gold- und Platinkatalysatoren verwendet wurde, bevor über die Synthese von Edelmetall/Polyanilin-Materialien bzw. deren Einsatz in der Katalyse berichtet wird.

## 2.5 Polyanilin – intrinsisch leitfähiges Polymer

Bis zur Entwicklung von Ziegler-Natta-Katalysatoren war die Herstellung von konjugierten Polymeren in der Polymersynthese eine echte Herausforderung und obwohl es schon Ende der 1950er Jahre gelang, Polyacetylen herzustellen, hatte das unlösliche und unschmelzbare Pulver wenig Aufmerksamkeit erregt [86]. So blieb es der Gruppe um *Shirakawa* vorbehalten, im Jahre 1967, durch eine Panne in der Versuchsplanung (es wurde die eintausendfache Menge Katalysator eingesetzt), erstmals einen mechanisch belastbaren Polyacetylenfilm herzustellen [87a,88]. Die zentrale Entdeckung war schließlich, dass man die Leitfähigkeit solcher Materialien durch Behandlung mit Oxidationsmitteln (z. B. Jod) drastisch erhöhen kann (bis zu zehn Größenordnungen). Seit dieser Zeit wurden die intrinsisch leitfähigen Polymere – auch synthetische oder organische Metalle genannt – im Detail untersucht und im Jahr 2000, in Anerkennung für die Pionierarbeit auf diesem Gebiet von *Shirakawa*, *Heeger* und *MacDiarmid*, der Nobelpreis für Chemie verliehen [87].

In der Gruppe der leitfähigen Polymere kann Polyanilin (PANI) nun entweder elektrochemisch oder durch chemisch-induzierte oxidative Polymerisation erhalten werden [89]. Durch diese Methode resultiert ein Polymer mit alternierenden oxidierten und reduzierten Repetiereinheiten [87b], wie in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

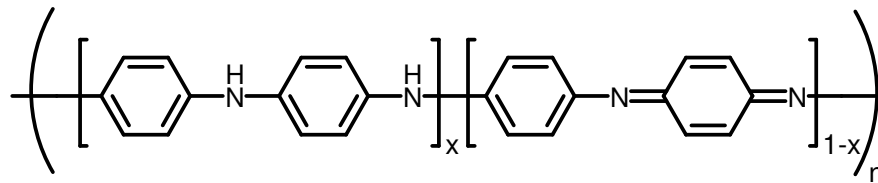


Abbildung 18: Allgemeine Grundstruktur von Polyanilin.

So bezeichnet man die ausschließlich aus benzoiden Einheiten (s. Abbildung 18,  $x = 1$ ) aufgebaute Struktur als „Leucoemeraldin“ und die vollständig oxidierte Form, die aus chinoiden Ringen aufgebaut ist, als „Pernigranilin“ ( $x = 0$ ). Die halboxidierte Form ( $x = 0,5$ ) wird als „Emeraldin“ bezeichnet. Diese Polymere können nun entweder als Base (Halbleiter) oder protoniert als Salz (Metall) vorliegen:

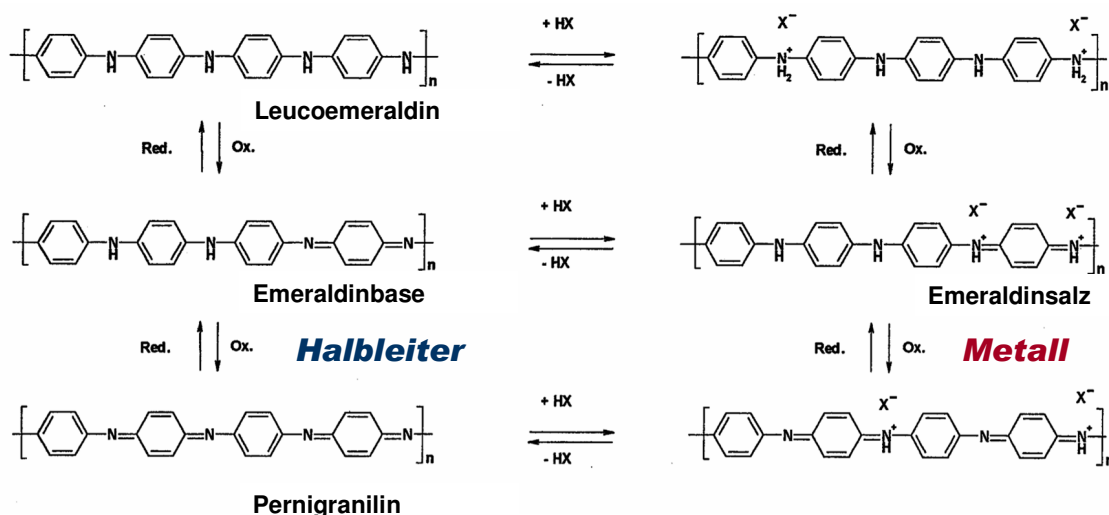
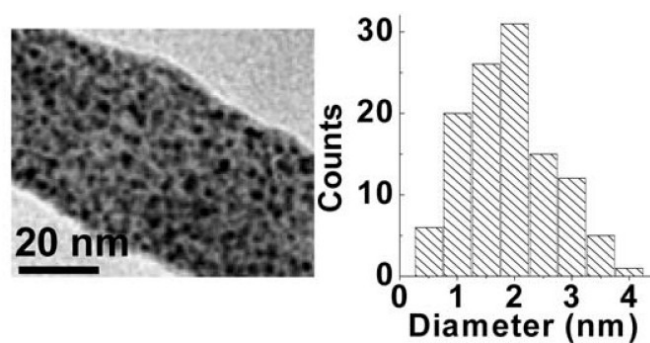


Abbildung 19: Basen- und Salzform von PANI.

### 2.5.1 Polyanilin in der heterogenen Katalyse

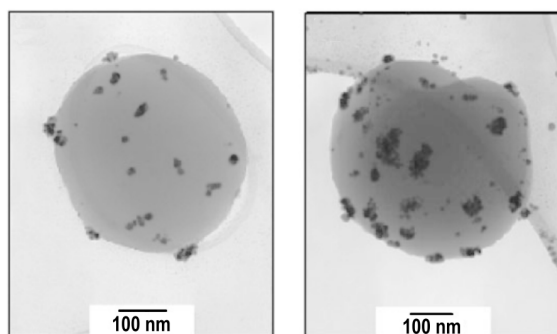
Aufgrund seiner hohen thermischen und mechanischen Stabilität wird PANI für den Schutz vor Korrosion, als Sensormaterial oder in elektronischen Bauteilen verwendet [90]. Darüber hinaus besteht aber auch Interesse an Kompositen mit Metallnanopartikeln. So wurden von *Kleinermanns et al.* [91] über einen Tensid-

basierten Polymerisationsansatz Au/PANI-Komposite mit 20 nm großen Goldpartikeln hergestellt. Eine detaillierte Untersuchung zur Bildung von Au/PANI-Kompositen beschrieben *Hatchett et al.* [92]. Dabei konnten hohe Metallbeladungen erzielt werden, allerdings waren die Partikelgrößen des Goldes im Bereich von  $\sim 1 \mu\text{m}$  und erscheinen daher für katalytische Anwendungen als nicht geeignet. Deutlich kleinere Goldpartikel ( $\sim 1.9 \text{ nm}$ ) auf PANI-Fasern (30 nm) konnten hingegen *Kaner et al.* [93] über eine Niedertemperatur-Oxidation von Anilin mit  $\text{AuCl}_4^-$  erzielen (s. Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Au auf Polyanilinfasern (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) [93a].

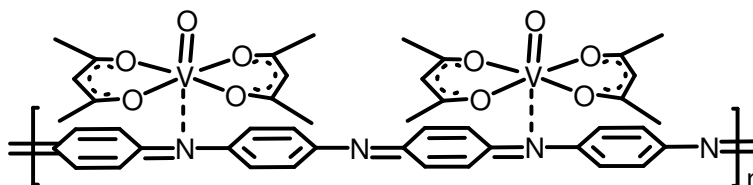
Mit XPS und Raman-Spektroskopie konnte ein von der Partikelgröße unabhängiger Ladungstransfer vom PANI (genauer vom Imin-Stickstoff des Emeraldins) zum Gold festgestellt werden, der durch eine Flüssigphasenreduktion eliminiert (keine Imin-N in Leucoemeraldin) und so gewissermaßen geschaltet werden kann. *Scurrrell et al.* [90] gelang darüber hinaus die Synthese von Au/PANI-Nanoballs (s. Abbildung 21) mit Goldpartikeln im Bereich von 2,5 bis 10 nm.



**Abbildung 21:** Au/PANI-Nanoballs [90].

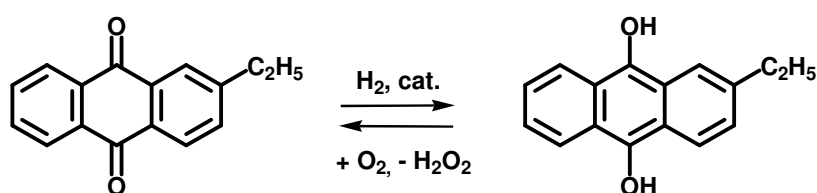
Die Gruppe um *Hatchett* publizierte neben den Arbeiten zu Gold die chemische und elektrochemische Synthese von Pt/PANI-Kompositen [94]. In Analogie zu den Präparationen mit Gold, resultierten auch hier Partikel im Bereich von 200 nm bis 1  $\mu\text{m}$ . Mit verschiedenen Analysemethoden (u. a. FT-IR, XPS, UV-VIS) konnte eine Wechselwirkung des Platins mit elektronenreichen Stickstoffzentren festgestellt werden.

In vielen Veröffentlichungen über PANI bzw. die Synthese von Edelmetall/PANI-Kompositen [94,95] wurden vorwiegend die Materialeigenschaften der hergestellten Produkte untersucht (z. B. Einfluss des Metalls auf Leitfähigkeit). Da die Edelmetalle während der Präparation meist im Inneren der Polymermatrix eingebaut wurden, anstatt auf der Oberfläche abgeschieden zu werden, gibt es nur wenige Arbeiten über heterogenkatalytische, chemische Transformationen. Einzelne Beispiele in dieser Hinsicht sind immobilisierte Mo- und V-Komplexe (s. Abbildung 22) für die Oxidation von Alkoholen [96], geträgertes Au auf einem Ionenaustauscherharz für die Oxidation von Glucose [97], W-, V-, Ti- und



**Abbildung 22:**  $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{PANI}$ -Komposit [96].

Mo-PANI-Komposite für die Epoxidierung von Olefinen [98], sowie für C–C-Kupplungsreaktionen (Suzuki-Miyaura und Heck) [99]. In der Elektrokatalyse dagegen finden sich weitaus mehr Arbeiten zu Edelmetall/PANI Systemen [100]. Hingegen sind nur wenige Publikationen über Hydrierungen von (mehrfach) ungesättigten Verbindungen bekannt. Ausnahmen sind die Hydrierung von 2-Ethylanthrachinon (mit Pd/PANI, s. Abbildung 23) [101] sowie von Hexin (mit Pt/PANI und Pd/PANI) [102]. Ob das elektroaktive Trägermaterial PANI dabei allerdings einen chemischen Einfluss auf die Katalyse ausübt, konnte anhand der vorliegenden Daten nicht geklärt werden [101a].



**Abbildung 23: Hydrierung von Ethylanthrachinon [101].**

In Kapitel 2.3.7 wurde bereits ein Überblick zu Lösungsmittelleffekten in der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden gegeben. Im folgenden Kapitel sollen nun ionische Flüssigkeiten eingeführt und deren Einsatz in Hydrierreaktionen beschrieben werden.

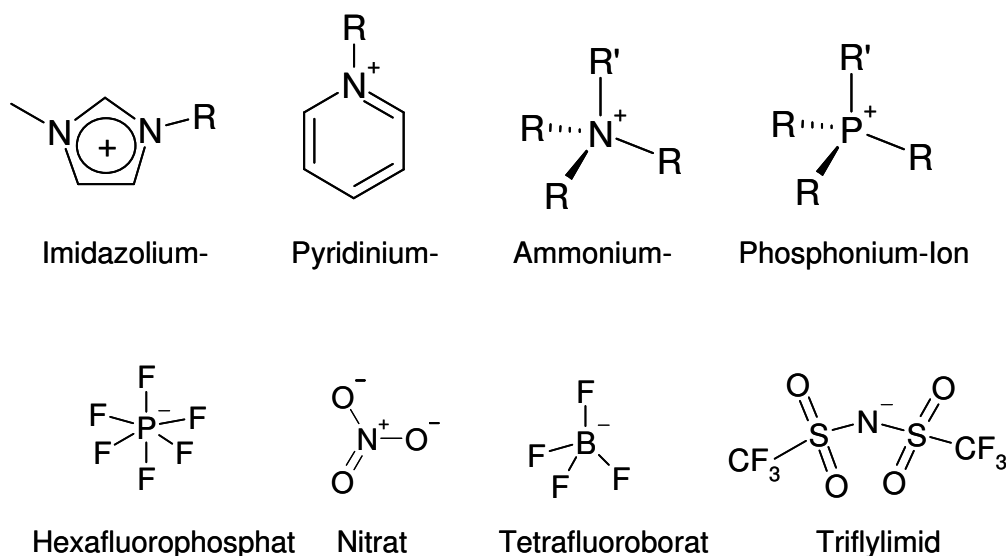
## 2.6 Ionische Flüssigkeiten

### 2.6.1 Definition und Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeit (engl. „ionic liquid“, IL) bezeichnet man allgemein eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus Ionen besteht [103]. Somit ist Kochsalz (NaCl) im geschmolzenen Zustand ebenfalls eine ionische Flüssigkeit. Jedoch gibt es für den Terminus ionische Flüssigkeit zusätzlich eine Abgrenzung zum klassischen Begriff der Salzschnmelze (engl. „molten salt“), unter dem man gewöhnlich hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien versteht [104]. Ionische Flüssigkeiten dagegen sind bereits bei niedrigeren Temperaturen ( $< 100\text{ °C}$ ) flüssig und relativ niedrigviskos. Die definierte Temperaturgrenze erscheint zunächst etwas willkürlich, doch erst bei solchen Temperaturen lässt sich an eine Substitution von herkömmlichen organischen Lösungsmitteln denken und ist daher gerechtfertigt. Eine Übersicht über die Herstellung, physikalisch-chemische Eigenschaften bzw. Einsatzfelder von ionischen Flüssigkeiten geben z. B. *Wasserscheid* und *Welton* [105]. Der Grund für die völlig unterschiedlichen Eigenschaften von Salzschnmelzen gegenüber ionischen Flüssigkeiten liegt in der Zusammensetzung von Kationen und Anionen.



Typische Vertreter für ionische Flüssigkeiten sind in Abbildung 24 aufgezeigt.



**Abbildung 24: Gängige Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten.**

Während die Na- und Cl-Ionen des Kochsalzes ein Gitter ausbilden können, sind die Kationen (meist mit quaternisiertem Stickstoff- oder Phosphor-Ion) von ionischen Flüssigkeiten generell sehr voluminös und meist asymmetrisch (unterschiedliche Kettenlänge von R und R'). In Abhängigkeit von der Struktur kann ihre Ladung delokalisiert werden, was bedeutet, dass schwächere Coulomb-Wechselwirkungen vorliegen und dadurch die Ausbildung eines Ionengitters verhindert wird. Bei den Anionen – meist schwach koordinierend – gilt ähnliches Prinzip, obwohl auch ionische Flüssigkeiten mit Chlorid oder Bromid bekannt sind, zeichnen sich die mit größeren Anionen wie z. B.  $[\text{PF}_6]^-$  oder  $[\text{BF}_4]^-$  durch sowohl niedrigere Schmelzpunkte als auch Viskositäten aus. Bei geeigneter Wahl von Kation und Anion sind viele ionische Flüssigkeiten schon bei Raumtemperatur flüssig (sog. RTILs, *room temperature ionic liquids*). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten lassen sich gezielt durch die Kombination verschiedener Kationen und Anionen einstellen und aus diesem Grund werden sie auch als *designer solvents* bezeichnet. Durch diese Steuerung kann man nun maßgeschneiderte Lösungsmittel für einen bestimmten Prozess herstellen. Beispielsweise lassen sich über die Länge der Alkylkette im Kation und/oder der Wahl des entsprechenden Anions Polaritäten variieren und somit gewünschte oder

ungewünschte Löslichkeiten mit beispielsweise Wasser einstellen [106]. Die neueste Generation ionischer Flüssigkeiten stellen so genannte *task-specific ionic liquids* (TSILs) dar, bei denen die Alkylgruppe zielgerichtet mit funktionellen Gruppen versehen werden (z. B. Hydroxy- oder Nitrilgruppen) [107].

Als herausragende Eigenschaft von ILs im Vergleich zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln sei der vernachlässigbar geringe Dampfdruck genannt, was für gängige Flüssigkeiten ungewöhnlich ist. Aus diesem Grund lassen sich ionische Flüssigkeiten vorteilhaft als *Entrainer* (Schleppmittel) für Extraktivdestillationen einsetzen, da nahezu kein Verlust über die Gasphase erfolgt [108]. Ein mit einhergehender Effekt des minimalen Dampfdrucks ist, dass ionische Flüssigkeiten allgemein als nicht entflammbar gelten und somit keine Explosionsgefahr beim Umgang mit ihnen besteht. Weiterhin charakteristisch ist der große Flüssigkeitsbereich, in dem sie angewendet werden können. Im Vergleich zu Wasser, welches „lediglich“ bei 0-100 °C (unter Normaldruck) eingesetzt werden kann, sind manche ILs noch bei 250-300 °C für viele Anwendungen einsetzbar. In neuen Arbeiten konnten ionische Flüssigkeiten großes Potenzial als Lösungsmittel für Cellulose zeigen [109].

*Brennecke* und Mitarbeiter [110] studierten Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten und konnten beobachten, dass sich in den verwendeten ILs v. a. Distickstoffdioxid und Kohlendioxid gut lösen können, gefolgt von Ethylen, Ethan und Sauerstoff. Die Löslichkeiten für Kohlenmonoxid und Wasserstoff waren meist unterhalb der Nachweisgrenze. Generell lässt sich feststellen, dass sich Gase mit großem Dipol- oder Quadrupolmoment ( $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ) gut in ionischen Flüssigkeiten lösen können, während unpolare Gase weniger löslich sind [110]. *Dyson et al.* untersuchten speziell die Wasserstofflöslichkeit in konventionellen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie [111]. Die Ergebnisse zeigen, dass die Löslichkeiten von Wasserstoff in ILs ungefähr denen von Wasserstoff in Wasser entsprechen.

Bei einigen Anwendungen kann sich die relativ hohe Viskosität von ILs nachteilig auf Wärme- und Stofftransport auswirken. Bisher gibt es keine IL, die Viskositäten gängiger Lösungsmittel aufweist. In Tabelle 2 sind neben der Viskosität noch die Wasserstofflöslichkeit, Dichte und Henry-Konstante aufgeführt:

**Tabelle 2: Henry-Konstante, Wasserstofflöslichkeit, Dichte und Viskosität herkömmlicher Lösungsmittel und ionischer Flüssigkeiten,  $T = 293\text{--}298\text{ K}$ ,  $p = 1\text{ atm}$  [111].**

Lösungsmittel	$k_H / 10^2\text{ MPa}$	$c(\text{H}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\mu / \text{mPa s}$
Wasser	68	0,81	1,00	0,89
Methanol	6,60	3,75	0,79	0,55
Ethanol	5,90	2,98	0,79	1,06
Toluol	2,69	3,50	1,50	0,45
Cyclohexan	2,57	3,63	0,78	1,62
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] <sup>[a]</sup>	5,80	0,86	1,12	219
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] <sup>[a]</sup>	6,60	0,73	1,36	450
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] <sup>[a]</sup>	4,50	0,77	1,43	69
[C <sub>4</sub> mpI][NTf <sub>2</sub> ] <sup>[a]</sup>	3,70	0,90	1,39	85

<sup>[a]</sup> Zur Benennung von ionischen Flüssigkeiten s. 2.6.1.1.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind die Dichten etwas größer als die von organischen Lösungsmitteln oder Wasser und die Zähigkeiten vieler ILs im Bereich mittelviskoser Öle. Letzteres ist wohl eines der entscheidenden Kriterien, die über den Einsatz von ILs in industriellen Prozessen bestimmen [112].<sup>5</sup> Ziel ist es daher, ionische Flüssigkeiten mit möglichst niedrigen Viskositäten herzustellen.

Über die Polarität von ionischen Flüssigkeiten wurde berichtet, dass diese im Bereich von längerkettigen Alkoholen (zwischen *n*-Pentanol und *n*-Octanol) liegt, wenn zur Bestimmung die Methode der dielektrischen Relaxationsspektroskopie angewendet wurde [113]. Im Gegensatz dazu liefern Untersuchungen mit sensitiven Farbstoffen (*Reichhardt's dye*, ein zwitterionisches Betain) oder durch Fluoreszenzspektroskopie Ergebnisse, aus denen geschlossen werden kann, dass ionische Flüssigkeiten Polaritäten im Bereich von kurzkettigen Alkoholen (z. B. Methanol) oder sekundären Amiden wie *N*-Methylformamid besitzen [114].

<sup>5</sup> „One of the largest barriers to the application of ILs arises from their high viscosity“ [112].

### 2.6.1.1 Benennung von ionischen Flüssigkeiten

Folgende Bezeichnungen werden für die Kationen und Anionen gewählt:

- 1-Alkyl-3-methylimidazolium als  $[C_n\text{mim}]^+$
- N-Alkylpyridinium als  $[C_n\text{pyr}]^+$
- N-Methylpyrrolidinium als  $[C_n\text{mpl}]^+$
- Tetraalkylphosphonium als  $[P_{nn'n''n'''}]^+$
- Tetraalkylammonium als  $[N_{nn'n''n'''}]^+$ , bei denen n die Länge der Alkylkette, die an N oder P gebunden ist, repräsentiert
- Bis(trifluormethylsulfonyl)imid –  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  – als  $[NTf_2]^-$
- Triflat bzw. Trifluormethansulfonat –  $[CF_3SO_3]^-$  – als  $[TfO]^-$
- Dicyanamid –  $[N(CN)_2]^-$  – als  $[DCA]^-$

### 2.6.2 Ionische Flüssigkeiten in der Katalyse

Eine Übersicht über die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von ionischen Flüssigkeiten in der Katalyse sowie in anderen Sektoren geben die Artikel [104,115,116]. Für katalytische Umsetzungen wurden dabei als erstes Chloroaluminat-basierende (z. B.  $[AlCl_4]^-$  oder  $[Al_2Cl_7]^-$ ) ionische Flüssigkeiten eingesetzt, die bei Friedel-Crafts-Reaktionen als Katalysator fungierten [117]. Die Lewis-aciden Eigenschaften dieser ILs wurden auch in der Diels-Alder-Reaktion oder in Polymerisationen von Olefinen untersucht [116a]. Diese Aluminat-ILs (erste Generation von ionischen Flüssigkeiten) sind jedoch extrem empfindlich und labil in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit und dazu reaktiv gegenüber vielen organischen Substraten und organometallischen Verbindungen, ihre Applikation in zwei- oder mehrphasigen Prozessen ist somit stark limitiert. Die ionischen Flüssigkeiten der zweiten Generation zeichnen sich gegenüber ihren Vorläufern durch eine deutlich höhere Hydrolyse- und Oxidationsstabilität aus und werden daher in den meisten Fällen als Lösungsmittel für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen eingesetzt, wie beispielsweise Suzuki-Miyaura-, Heck- oder Stille-Kupplungen, Hydroformylierungen oder Metathesereaktionen [115,116]. Obwohl weiter oben erwähnt wurde, dass ionische Flüssigkeiten schwach koordinierend sind und

somit nicht in Reaktionen eingreifen sollten, gibt es Beispiele, die dies widerlegen. So z. B. bei der Durchführung der Pd-katalysierten Heck-Reaktion, bei der durch das acide Wasserstoffatom in der C2-Position am Imidazoliumkation die Möglichkeit besteht, *in situ* N-heterocyclische Carbene (NHC) auszubilden, die deutlich inaktiver als imidazoliumfreie ILs waren [116f,118].

Der nicht messbare Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten verhindert eine Abtrennung durch Destillation vom Reaktionsgemisch, wie es sonst üblicherweise mit organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden kann. Obwohl es *Earle et al.* bereits gelang, ILs zu destillieren [119], sind die erforderlichen Bedingungen sicherlich nicht realisierbar für großtechnische Anwendungen. Daher sind andere Formen der Aufarbeitung notwendig, bei denen es naheliegend erscheint, mit ionischen Flüssigkeiten zwei- oder mehrphasig zu arbeiten. So konnten *Chauvin et al.* zeigen, dass ein kationischer Osborn-Katalysator im Vergleich zum neutralen Wilkinson-Katalysator bei einer zweiphasigen Reaktionsführung in der ionischen Flüssigkeit verbleibt und nicht ausgetragen wird [120]. Ein interessantes und viel versprechendes Einsatzgebiet für ionische Flüssigkeiten könnte die Herstellung und gleichzeitige Stabilisierung von Nanostrukturen bzw. Metallnanopartikeln sein [121]. Nanopartikel oder kolloidale Lösungen von Metallpartikeln sind nur kinetisch stabil und müssen daher vor Agglomeration geschützt werden [122]. Eine gängige Methode ist die sterische und/oder elektronische Abschirmung durch Polymere, Detergenzien oder Polyoxoanionen. Allerdings wurden auch schon Metallnanopartikel mit ionischen Flüssigkeiten stabilisiert und erfolgreich in Reaktionen eingesetzt [122]; näheres dazu im Kapitel 2.6.2.1 am Beispiel der Hydrierung. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anwendung zweier „Green Solvents“, nämlich ionische Flüssigkeiten in Kombination mit überkritischem Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>) [123]. Dabei können mittels scCO<sub>2</sub> einerseits die organischen Produkte aus der IL abgetrennt und andererseits dabei gleichzeitig die Viskosität der ILs herabgesetzt werden, was zu erhöhtem Stofftransport führt. Beispiele sind die Extraktion von Naphthalen aus [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] [124] oder die Hydroformylierung von 1-Octen [125].

Industrielle Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten sind noch relativ rar. Das bekannteste und ebenfalls erste Verfahren mit ILs ist der so genannte *BASIL*-Prozess der *BASF SE* [126]. Dabei wird während der Reaktion entstehender Chlorwasserstoff an Stelle von Trimethylamin nun mit 1-Methylimidazol abgefangen, welches dann die ionische Flüssigkeit  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$  bildet. Diese ist nicht mischbar mit der Reaktionslösung und somit gelingt eine einfache Abtrennung und eine deutliche Steigerung der Produktivität des Gesamtprozesses [127]. Eine weitere Anwendung von ionischen Flüssigkeiten, die bereits im größeren Maßstab realisiert wurde, ist die Dimerisierung von Alkenen (*Difasol*-Prozess) [127,128].

Im Folgenden soll nun die Hydrierung in ionischen Flüssigkeiten detaillierter beschrieben werden; zur Recherche für weitere Reaktionen in ILs dienen die erwähnten Übersichtsartikel bzw. Referenzen darin [104,105,106].

#### **2.6.2.1 Hydrierung in ionischen Flüssigkeiten**

Über die erste Hydrierung in ionischen Flüssigkeiten berichteten *Chauvin* und Mitarbeiter [120], wobei Rh-Katalysatoren und  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  in Kombination mit den Anionen  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  und  $[\text{BF}_4]^-$  zum Einsatz kamen. Im Vergleich zu Aceton konnten bei der Hydrierung von Pent-1-en mit  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{SbF}_6]$  um bis zu fünffach höhere TOFs erzielt werden. Wodurch diese Erhöhung resultiert, ist bis heute nicht im Detail geklärt, jedoch wird oft die Bildung von Rh-Kolloiden in ILs diskutiert [116f]. Etwa zur gleichen Zeit wurden von *Dupont et al.*  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  und  $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$  (cod: Cyclooctadien) in der Hydrierung von Cyclohexen in  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  eingesetzt und als Vorteil ein effektives Recycling der Katalysator/IL-Phase beschrieben [129]. Gleiches gilt für stereoselektive und enantioselektive Hydrierungen, in denen die ionische Flüssigkeit den wertvollen chiralen Metallkomplex schützt und so mehrere Durchläufe mit dem Katalysatorsystem ermöglicht. Beispiele sind die Hydrierung von Sorbinsäure [130a] oder 2-Phenylacrylsäure [130b] mit Ru-Komplexen.

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, sind durch ionische Flüssigkeiten stabilisierte

Metallnanopartikel bereits erfolgreich in Hydrierreaktionen eingesetzt worden. Dies gelang durch *in situ* Reduktion von Rh-, Ir- oder Pt- Übergangsmetallsalzen in [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] mit molekularem Wasserstoff bei 75 °C [122,131]. Die Systeme wurden dann bei der Hydrierung von Olefinen wie 1-Hexen, 1-Decen oder Aromaten wie Benzol und Toluol getestet und konnten mehrfach rezykliert werden, ohne dabei an Aktivität zu verlieren [122]. *Marr et al.* konnten nanopartikuläres Pd in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] durch Lösen von Pd(acac)<sub>2</sub> und Erwärmen auf 80 °C in Anwesenheit von Triphenylphosphin herstellen [132]. Die resultierenden Pd-Cluster (~ 1 nm) wurden anschließend durch Sol-Gel-Technik mit (EtO)<sub>4</sub>Si und Ameisensäure auf SiO<sub>2</sub> aufgebracht und einer Heck-Reaktion bzw. der Hydrierung von Zimtaldehyd eingesetzt, wobei Pd – wie zu erwarten – die konjugierte Doppelbindung hydrierte. Ein Recycling der Katalysator/IL-Phase wurde ebenfalls durchgeführt, allerdings war die Aktivität im Vergleich zum ersten Durchgang geringer.

Die ersten Arbeiten zur Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden in ionischen Flüssigkeiten wurden von *Hardacre et al.* beschrieben [133]. Dabei wurde sowohl Zimtaldehyd als auch Citral in einer Reihe von ionischen Flüssigkeiten sowie organischen Lösungsmitteln hydriert. Die Reaktion wurde mit einem kommerziellen Pd/C-Katalysator durchgeführt und in ionischen Flüssigkeiten konnten Selektivitäten zu den gesättigten Aldehyden nahe 100% erreicht werden, allerdings bei deutlich geringeren Aktivitäten im Vergleich zu herkömmlichen Lösungsmitteln wie Toluol oder Cyclohexan. Die hohe Selektivität zu Produkten der C=C-Hydrierung erscheint nicht verwunderlich, da Pd immer zunächst die konjugierte C=C-Bindung reduziert. Der größte Vorteil solcher Systeme ist, dass die Katalysatorsuspensionen (Pd/C in IL) mehrfach rezykliert werden konnten, ohne dabei den Katalysator entfernen zu müssen. Die Selektivität blieb bei allen Durchläufen unbeeinflusst, allerdings nahm die Aktivität nach dem ersten Durchgang ab und stabilisierte sich dann auf einem konstanten Wert [133].

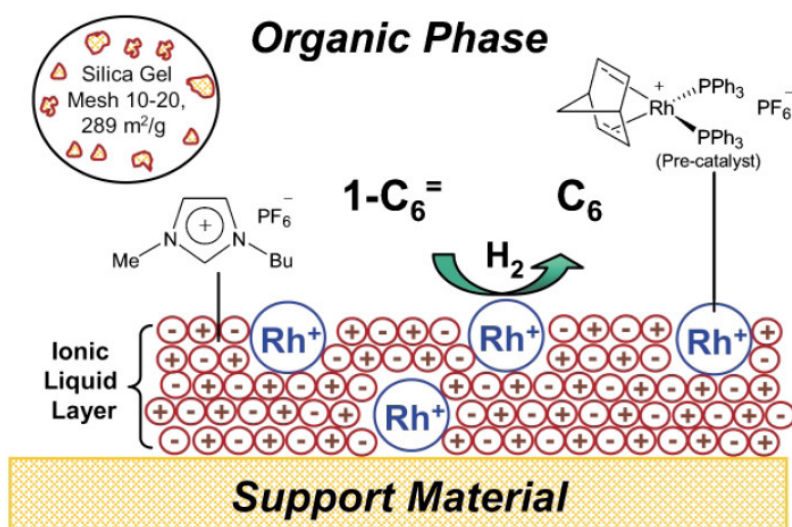
### 2.6.2.2 Geträgerte ionische Flüssigkeiten (SILP-Konzept)

Wie schon weiter oben erwähnt, zeigen eine Reihe von Gasen wie Sauerstoff (Oxidation), Wasserstoff (Hydrierung) oder Kohlenmonoxid (Hydroformylierung, Carbonylierung), die für technisch bedeutsame Prozesse notwendig sind, nur mäßige bzw. sehr geringe Löslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten [110]. Eine innovative Methode, den schlechten Ausnutzungsgrad des Lösungsmittels bzw. Transportlimitierungen zu umgehen oder zu minimieren ist, einen Film ionische Flüssigkeit auf ein poröses Trägermaterial aufzubringen. Dies bezeichnet man als SILP-Konzept (*supported ionic liquid phase*). In der ionischen Flüssigkeit werden dabei zunächst der Katalysator oder Vorläuferkomplex und gegebenenfalls Additive unter Zuhilfenahme eines geeigneten organischen Lösungsmittels gelöst und auf den Träger aufgebracht. Das organische Lösungsmittel wird entfernt (meist durch Vakuum) und zurück bleibt ein dünner Film, in dem die (homogene) Katalyse ablaufen kann. Durch das nun generierte hohe Oberflächen-Volumen-Verhältnis wird die ionische Flüssigkeit optimal ausgenutzt, was darüber hinaus zur Minimierung der Anschaffungskosten für die ILs führt, die immer noch deutlich teurer sind als herkömmliche Lösungsmittel.

Makroskopisch liegt jedoch nach wie vor ein pulverförmiges Material vor, das z. B. in Festbettreaktoren als Schüttgut fungieren kann. Dies wurde schon von mehreren Gruppen für die Hydroformylierung berichtet [134,135].

Die Gruppe um *Mehnert* zeigte als erste die Verwendung dieser Materialien in der Hydrierung von Olefinen (1-Hexen, Cyclohexen, 2,3-Dimethylbut-2-en) [136]. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität der SILP-Katalysatoren höher war als bei klassischer zweiphasiger Reaktionsführung. Erklärt wurden die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten durch die schwach koordinierenden Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit, da hierdurch freie Koordinationsstellen des Rhodiumkomplexes nicht durch Solvenseffekte blockiert werden. In Abbildung 25 wird das vorgeschlagene Modell aufgezeigt. In einer Matrix der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  ist der Rh-Katalysator gelöst. Als Lösungsmittel für die Olefine wurde *n*-Heptan verwendet, in dem das pulverförmige Katalysator-material suspendiert wurde.





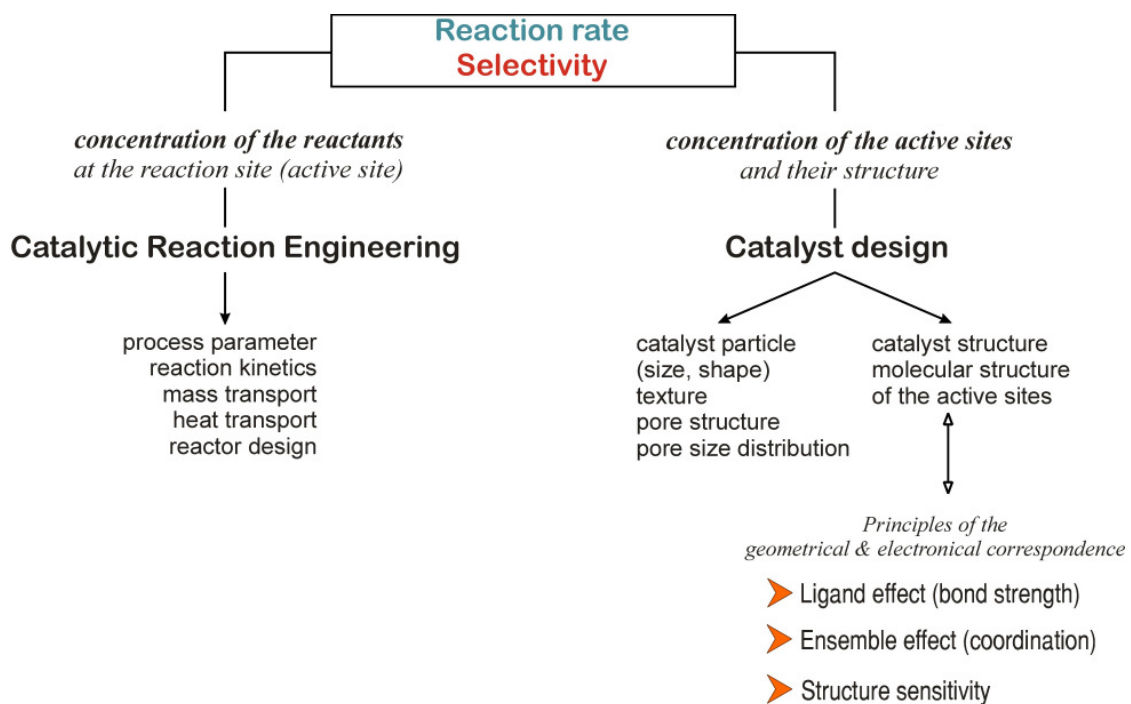
**Abbildung 25: Hydrierung von 1-Hexen mit einem SILP-Katalysator [136].**

Eine ähnliche Variante wurde von *Mikkola et al.* bei der Hydrierung von Citral beschrieben [13,137]. Dabei wurden Pd(acac)<sub>2</sub> und eine ionische Flüssigkeit (z. B. [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] oder [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]) in Aceton gelöst und mittels *incipient wetness*-Methode auf eine Kohlefaser (Kynol®) mit hoher Oberfläche (ca. 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) aufgebracht. Anschließend wurde mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur reduziert und es bildeten sich metallische Pd-Nanopartikel aus. Da nun in dem Flüssigkeitsfilm kein gelöster Metallkomplex vorlag, sondern Nanopartikel, wurde die Bezeichnung SILCA (*supported ionic liquid catalyst*) eingeführt. Diese wurden dann in der Hydrierung von Citral (und Zimtaldehyd) getestet. Als Hauptprodukt wurde meist Dihydrocitronellal erhalten, d. h. Citral wurde an beiden C=C-Doppelbindungen hydriert.

Darüber hinaus wurde kürzlich von *Jess et al.* [138] Cyclooctadien mit einem IL-beschichteten ([C<sub>4</sub>mim][*n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub>]) kommerziellen Nickelkatalysator hydriert. Durch den Film an ionischer Flüssigkeit konnte die Maximalausbeute von Cycloocten von 40 auf 70% gesteigert werden. Diese Art Katalysator wird nun als SCILL (*supported catalyst with ionic liquid layer*) bezeichnet, da zunächst ein Metall/Trägerkatalysator vorliegt, der nur noch mit ionischer Flüssigkeit und nicht mit zusätzlichen Komponenten beschichtet wird.

### 3 Aufgabenstellung

Für eine heterogen katalysierte Reaktion müssen verschiedene Einflussfaktoren auf Aktivität (Reaktionsgeschwindigkeit) und Selektivität beachtet werden. Entsprechend Abbildung 26 lassen sich diese in zwei Bereiche gliedern [32]. Dies sind einerseits reaktionstechnische Aspekte wie Stoff- und Wärmetransport oder die Wahl des Reaktortyps und andererseits das Katalysatordesign, welches sich wiederum durch eine Vielzahl von Eigenschaften zusammensetzt (z. B.



**Abbildung 26: Einflussfaktoren auf Aktivität und Selektivität bei heterogenkatalytischen Prozessen [32].**

Größe und Form der Katalysatorpartikel oder die molekulare Struktur der Aktivzentren). In folgender Auflistung sind diese Einflussgrößen noch einmal detailliert aufgeführt [32]:

- Art des Metalls / Oxids / Säure- oder Basenkomponente
- Katalysatorprecursor
- Promotoren; bi- und multimetallische (~oxidische) Komponenten; Liganden

- Trägermaterial
- Oberflächengröße der katalytisch aktiven Komponente
- Oberflächenstruktur (Ecken, Kanten, Versetzungen)
- Teilchengröße der Metallpartikel (Dispersität)
- Präparationsbedingungen
- Vorbehandlungsbedingungen (Calcination, Reduktion)
- Reaktionsbedingungen (Volumenstrom, Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit,  $H_2$  / Substrat,  $O_2$  / Substrat, Lösungsmittel, Teilchengröße der Katalysatorpartikel)
- Reaktionsführung (Gas-, Flüssigphase; CSTR, PFR; Zwei- / Dreiphasenreaktion)
- Reaktionsnetzwerk (Folge- / Parallelreaktion)
- Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsprozesse (als RDS)<sup>6</sup>
- Struktur des organischen Eduktes
- Desaktivierung
- Selektive Vergiftung

Die Motivation der vorliegenden Dissertation besteht nun darin, verschiedene Einflussfaktoren auf die katalytische Aktivität und Selektivität heterogener Metall/Trägerkatalysatoren näher zu untersuchen. Dazu sollten als thematische Schwerpunkte die intrinsischen Eigenschaften von monometallischen Silberkatalysatoren, Lösungsmittelleffekte von organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten (ILs) sowie der Einfluss von Polyanilin (PANI), einem leitfähigen Polymer, als Trägermaterial für heterogene Katalysatoren betrachtet werden. Als Modellreaktion diene die regioselektive Flüssigphasenhydrierung von Citral, einem Vertreter aus der Gruppe der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde, welches neben dem konjugierten System zusätzlich eine isolierte Doppelbindung enthält. Citral selbst ist ein technisch bedeutsames Zwischenprodukt für die Herstellung von Vitaminen und Riechstoffen, wobei letztere durch selektive Hydrierung der Carbonylgruppe und/oder der konjugierten C=C-Bindung hergestellt werden können. Die wichtigsten Hydrierprodukte sind neben

---

<sup>6</sup> RDS = rate determining step (geschwindigkeitsbestimmender Schritt).

Citronellal (gesättigter Aldehyd, s. Abbildung 6, S. 10) vor allem die ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol. Aus thermodynamischer Sicht sind die ungesättigten Alkohole schwieriger zugänglich, und daher erfordert es ein spezielles Katalysatordesign, um mit herkömmlichen Hydriermetallen wie Platin oder Ruthenium hohe Ausbeuten zu erhalten. Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von Silber- und Goldkatalysatoren, die außergewöhnliche Eigenschaften (hohe intrinsische Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen ohne den Zusatz von Additiven) in der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden aufweisen.

*Erstes* Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese von monometallischen Silberkatalysatoren und deren Untersuchung in der Flüssigphasenhydrierung von Citral. Dazu wurden mittels *incipient wetness*-Methode geträgerte Katalysatoren hergestellt und ihre katalytischen Eigenschaften unter Variation von Temperatur, Wasserstoffdruck, Citralkonzentration und Katalysatormasse in *n*-Hexan als Lösungsmittel getestet; zusätzlich wurden Recyclingversuche durchgeführt. Als Versuchsanordnung standen Rührautoklaven zur Verfügung, die eine Umsetzung unter erhöhtem Druck und Temperatur zuließen.

Als *zweites* Ziel der Arbeit wurde der Einfluss von Lösungsmitteln auf Aktivität und Selektivität in der Hydrierung von Citral untersucht, wobei neben konventionellen organischen Lösungsmitteln auch ionische Flüssigkeiten, die im Rahmen einer *Green Chemistry* diskutiert werden, verwendet wurden. Diese Thematik wurde in enger Kooperation mit der Zentralen Verfahrensentwicklung der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt) durchgeführt, die führend auf dem Gebiet der Synthese von ionischen Flüssigkeiten ist und das größte Produktspektrum dieser neuartigen Lösungsmittel anbietet. Die Herangehensweise erfolgte hier über eine so genannte *Scorecard*, mit welcher die Hydrierung aus einem zuvor festgelegten Portfolio an Reaktionen bzw. Reaktionstypen als eine gleichermaßen chemisch umsetzbare (in ionischen Flüssigkeiten) als auch produktionsrelevante Reaktion identifiziert wurde.<sup>7</sup> Es sollte erforscht werden, ob die Wahl

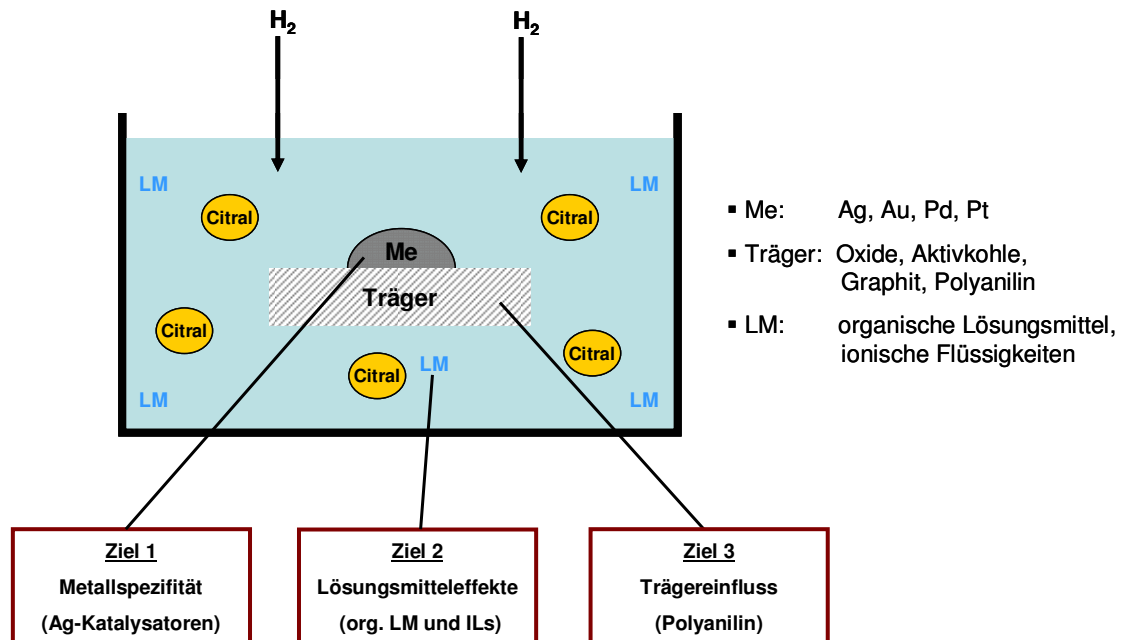
---

<sup>7</sup> Neben der Hydrierung wurde zusätzlich die Substitution von organischen Lösungsmitteln durch ionische Flüssigkeiten bei einer produktionsrelevanten Suzuki-Reaktion untersucht und ein Abschlussbericht zu diesem Thema angefertigt. Dieser ist nicht Gegenstand der vorliegenden Dissertation.

des Lösungsmittels eine Steuerung der Produktselektivität gestattet oder ob diese hauptsächlich durch die intrinsischen Eigenschaften des Aktivmetalls bestimmt wird. Die aus den katalytischen Versuchen erhaltenen Daten sollten dann mit spezifischen Eigenschaften der Lösungsmittel (Permittivität, Dipolmoment und Viskosität) korreliert werden. Als Katalysatoren wurden insbesondere Ag/SiO<sub>2</sub> und Pd/C, aber auch Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingesetzt. Für das in der Hydrierung im Vergleich zu Palladium weniger aktive Silber wurde durch entsprechende Experimente das Vorliegen von Stofftransportphänomenen überprüft, die Umsatz- und Selektivitätsverhalten maßgeblich beeinflussen können. Darüber hinaus sollten beispielhaft für einen Versuch in organischem Lösungsmittel und einer ionischen Flüssigkeit Diffusionskoeffizienten abgeschätzt und das Vorliegen einer intrapartikulären Diffusionslimitierung durch Anwendung des *Weisz-Prater-Kriteriums* überprüft werden.

Als *drittes* Ziel der vorliegenden Dissertation sollten mögliche Trägereinflüsse von Polyanilin untersucht werden. In diesem Fall wurde mit Gold erneut ein unkonventionelles und mit Platin ein herkömmliches Hydriermetall ausgewählt. Über die Synthese von Metall/Polyanilin-Kompositen bzw. deren Einsatz in der Chemokatalyse ist in der Literatur wenig beschrieben; meist werden mittels elektrochemischer Methoden simultan Polyanilin aus Anilin hergestellt und gleichzeitig eine Metallkomponente in den Bulk des Materials eingelagert. Aus diesem Grund sollte zunächst die Machbarkeit der Abscheidung von Metallpartikeln auf Polyanilin überprüft werden. Dazu wurde versucht, über einen kolloidalen Syntheseansatz (Sol-Methode), präformierte, wohldefinierte Goldpartikel herzustellen und auf Polyanilin zu immobilisieren. Nach erfolgter Charakterisierung der Au/PANI-Materialien durch physikalisch-chemische Methoden (ICP-OES, TEM, XPS, XRD) war der nächste Schritt, ihre katalytischen Eigenschaften in der Citralhydrierung zu testen. Eine Ausweitung der Studie sollte mit Platin erfolgen, wozu neben PANI ebenso herkömmliche oxidische (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) und Kohlenstoff-basierende (Aktivkohle, Graphit) Trägermaterialien zur Synthese von Pt-Katalysatoren verwendet wurden. Neben der für Platin modifizierten kolloidalen Route wurde zusätzlich die Fällung (*deposition-precipitation*) zur Präparation angewendet.

In Abbildung 27 sind die drei Zielstellungen noch einmal schematisch anhand des Reaktionssystems dargestellt:



**Abbildung 27: Schematische Darstellung des Reaktionssystems und der Zielstellungen.**

## 4 Experimentelle Durchführung

### 4.1 Verwendete Katalysatoren

#### 4.1.1 Synthese der Silberkatalysatoren

Die Herstellung der Silberkatalysatoren erfolgte mittels *incipient wetness*-Methode mit verschiedenen Silbersalzen auf SiO<sub>2</sub>-Trägern und wurde bereits von *Claus et al.* beschrieben [71]. Zusätzlich wurde eine neuartige Silberverbindung – das Silbercarboxylat [AgO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H] – verwendet. Als Silica-Träger kamen zum Einsatz:

- Silicagel „large pore“ von *Alfa Aesar* ( $S_{\text{OF}} = 288 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_{\text{Pore}} = 1,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $d_{\text{Pore}} = 11 \text{ nm}$ ),
- Kieselgel 60 von *Merck* (Korngröße 0,2 – 0,5 mm;  $S_{\text{OF}} = 524 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_{\text{Pore}} = 0,78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $d_{\text{Pore}} = 6 \text{ nm}$ ).

##### 4.1.1.1 9Ag/SiO<sub>2</sub>-1

Silicagel „large pore“ (10,0 g, *Alfa Aesar*) wurde im Achatmörser zermahlen und klassiert (0,2 – 0,5 mm) und anschließend bei 250 °C für 2 h im Trockenschrank ausgeheizt. Danach wurde Silberlactat (2,0 g; 55% Ag, *Fluka*) in Wasser (20 g) unter Zuhilfenahme von 1,5 mL Milchsäure gelöst und auf den Träger getropft. Das Material wurde an Luft (20 h) und anschließend im Trockenschrank bei 80 °C für 2 h getrocknet, bevor es im Formierofen (Details unter 4.1.6, S. 57) im Wasserstoffstrom (12 L h<sup>-1</sup>) reduziert wurde (1 h ↑ 325 °C, 2 h 325 °C).

##### 4.1.1.2 9Ag/SiO<sub>2</sub>-2, 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 und 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4

Silbernitrat (1,42 g, 64% Ag, *Carl Roth*) wurde in Wasser (14 g) gelöst und auf den zuvor bei 250 °C getrockneten Träger (9,1 g, Kieselgel 60, *Merck*) getropft. Nach Trocknung an Luft (RT über Nacht, dann bei 80 °C für 2 h) wurde das

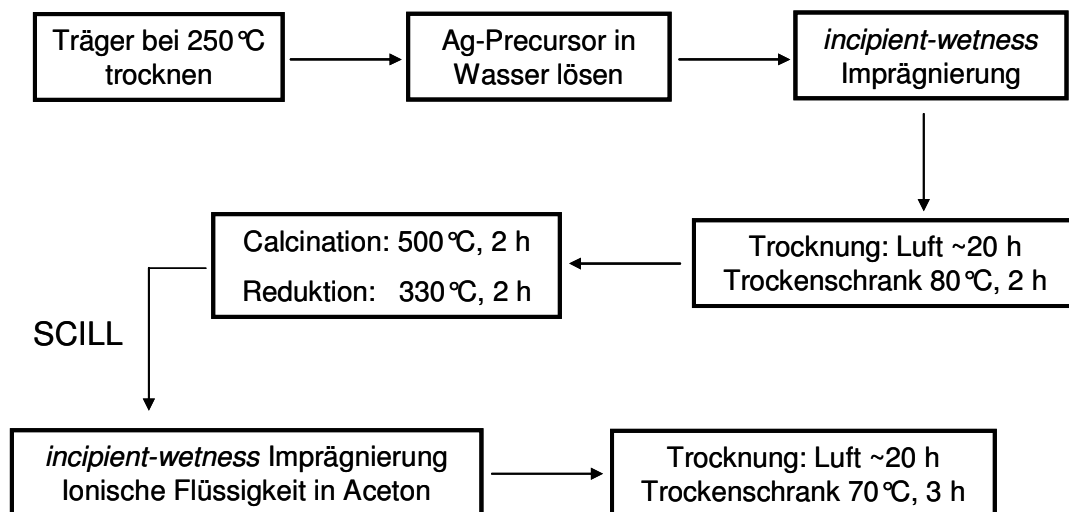
Material im Luftstrom ( $6 \text{ L h}^{-1}$ ) calciniert ( $1,5 \text{ h } \uparrow 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2 \text{ h } 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und im Wasserstoffstrom ( $12 \text{ L h}^{-1}$ ) reduziert ( $1 \text{ h } \uparrow 325 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2 \text{ h } 325 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.1.1.3 $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-5}$ und $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-6}$

Der Ablauf war analog zu dem im Kapitel zuvor beschriebenen. Zur Präparation diente jedoch das Silbercarboxylat  $[\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}]$ , Silber(I)-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetat ( $2,38 \text{ g}$ ,  $38\% \text{ Ag}$ ). Neben Wasser wurde auch Ethanol als Lösungsmittel für die *incipient wetness*-Imprägnierung eingesetzt.

#### 4.1.1.4 Beschichtung von $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ mit ionischer Flüssigkeit (SCILL)

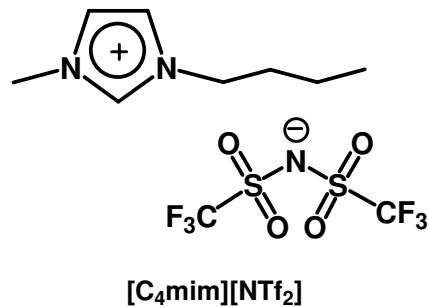
Zur Synthese eines mit ionischer Flüssigkeit beschichteten Silberkatalysators wurde ebenfalls die *incipient wetness*-Methode angewendet (s. Abbildung 28).



**Abbildung 28: Synthese eines  $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-SCILL}$ -Katalysators.**

Allerdings wurde nun nach der Formierung des Katalysators, die ionische Flüssigkeit  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ( $0,14 \text{ g}$ , Struktur s. Abbildung 29) in Aceton ( $0,78 \text{ mL}$ ) gelöst und der Katalysator  $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-3}$  ( $0,5 \text{ g}$ ) damit imprägniert. Nach Trocknung an Luft (RT über Nacht, dann bei  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  für  $3 \text{ h}$ ) wurde das Material ohne weitere Vorbehandlung in der Katalyse eingesetzt.





**Abbildung 29: Struktur von 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid.**

#### 4.1.2 Synthese von Polyanilin

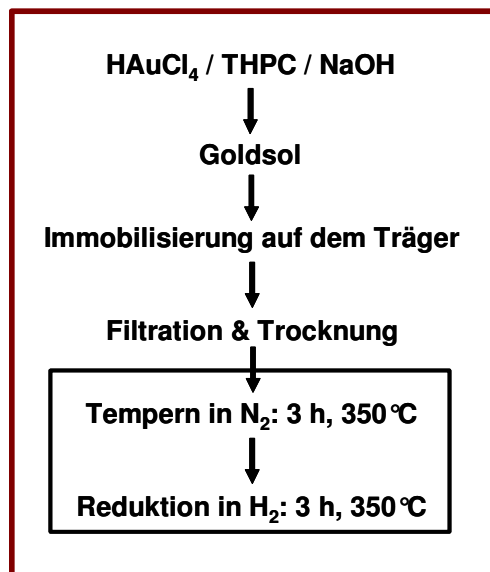
Die Synthese von Polyanilin wurde nach einer Vorschrift von *Colak et al.* [139] durchgeführt. Anilin (4,65 g, 0,05 mol) und Ammoniumperoxodisulfat (11,4 g, 0,05 mol) wurden jeweils separat in Salzsäure (100 mL, 2 M) gelöst und durch ein Eisbad gekühlt. Das Oxidationsmittel wurde dann innerhalb von 45 min über einen Tropftrichter zu der in einem Dreihalskolben (500 mL) vorgelegten Anilininlösung unter Rühren und Kühlung (Ethanol/Eisgemisch, -5 °C) getropft. Dabei war eine leichte Blaufärbung zu erkennen, die sich mit der Zeit intensivierte und schließlich schwarz wurde. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für weitere 3 h gerührt, wobei sich an der Kolbenwand ein schwarzes Material abschied; die Lösung war dunkelgrün. Die Reaktionssuspension wurde filtriert, der Rückstand mit destilliertem Wasser (3 x 100 mL) gewaschen und das erhaltene Polyanilinsalz über Nacht an Luft bei 65 °C getrocknet.

Zur Dehydrochlorierung wurde der Filterkuchen in ammoniakalischer Lösung (2 M, 100 mL) für 48 h gerührt, filtriert, mit Wasser (4 x 100 mL) gewaschen und unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (65 °C, 60 h). Es wurden 3,4 g Polyanilinbase (Farbe: schwarz-blau) erhalten (Ausbeute ~ 73%). In einem zweiten Ansatz wurde analog verfahren, allerdings die Ansatzgröße verdoppelt. Es wurden 7,2 g Polyanilinbase erhalten (Ausbeute ~ 77%) [140].

### 4.1.3 Synthese der Goldkatalysatoren

#### 4.1.3.1 Goldsol-Methode

Die Katalysatoren Au/PANI-1, Au/PANI-2 und Au/PANI-3 wurden nach einer von *Baiker et al.* [141] entwickelten Syntheseroute für kohlegeträgerte Goldkatalysatoren hergestellt. In Abbildung 30 ist die Präparation, die bereits von *Claus* und Mitarbeitern [142] beschrieben wurde, schematisch dargestellt:



**Abbildung 30: Goldsol-Methode.**

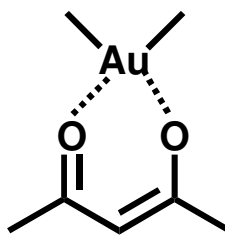
Dabei wird zunächst Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat (*Alfa Aesar*), gelöst in Wasser, zu einer wässrigen Lösung aus Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC, *Merck*) und Natronlauge gegeben. Das sich umgehend ausbildende dunkelrote Goldsol wurde für 1 h gerührt und anschließend über einen Zeitraum von 24 h auf dem zuvor in Wasser suspendierten PANI (Emeraldinbase,  $M_w = 65.000$ , *Aldrich*) immobilisiert. Nach Filtration, Waschung mit Wasser und Trocknung bei  $110^\circ\text{C}$  wurde Au/PANI-1 ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Au/PANI-2 wurde durch Mehrfachbeladung nach beschriebener Methode hergestellt, wogegen Au/PANI-3 nach erfolgter Präparation und Trocknung noch im Stickstoffstrom ( $6\text{ L h}^{-1}$ ) getempert ( $1\text{ h } \uparrow 350^\circ\text{C}$ ,  $3\text{ h } 350^\circ\text{C}$ ) und im Wasserstoffstrom reduziert ( $1\text{ h } \uparrow 350^\circ\text{C}$ ,  $3\text{ h } 350^\circ\text{C}$ ) wurde.

Beispielhaft sei hier die Menge zur Synthese eines Au/PANI-Katalysators für eine Beladung von 5 Ma.-% Au genannt, wie z. B. bei Au/PANI-3:

1. Basische Lösung:
  - 18,75 mL NaOH (0,2 M)
  - 5 mL THPC (1,3 Ma.-%)
  - 587,5 mL Wasser
2.  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung:
  - 277 mg  $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$  (49,5% Au)
  - 15 mL Wasser
3. Trägersuspension:
  - 5 g PANI
  - 250 mL Wasser

#### 4.1.3.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD-Verfahren)

Die Synthese von Au/PANI-4 über das CVD-Verfahren wurde bereits unter Referenz [140] beschrieben. Polyanilin (5,7 g) wurde in einen Schlenkkolben vorgelegt und evakuiert (24 h,  $p_{\min} \approx 3,8 \cdot 10^{-2}$  mbar). Unter Stickstoffatmosphäre wurde das vorher unter Trockeneis gelagerte Dimethylgoldacetylacetonat (500 mg; 60% Au, s. Abbildung 31) in einen Schlenkkolben überführt (Glovebox).



**Abbildung 31: Struktur von Dimethylgoldacetylacetonat.**

Danach wurden beide Kolben jeweils unter Argonstrom über eine Brücke miteinander verbunden. Über einen Magnetrührer wurde das Polyanilin vermengt. Anschließend wurde die Apparatur auf Betriebsdruck evakuiert ( $p_{\min} \approx 7 \cdot 10^{-2}$  mbar) und verschlossen. Auf Precursorseite wurde nun im Ölbad langsam erwärmt (40 °C), wobei im Mittelteil des Kolbens der Goldprecursor

wieder resublimierte. Daher wurde mit einem Eis/Kochsalzbad auf Trägerseite gekühlt und moderat auf 140 °C erhitzt ( $25 \text{ K h}^{-1}$ ). Darauf folgend wurde abgekühlt und die Reaktion durch Argonzufuhr beendet. Im Trägerkolben waren eindeutig zwei feste Phasen identifizierbar, das dunkle Polyanilin und ein weißer Feststoff, was möglicherweise nicht umgesetzter Precursor sein könnte.

#### 4.1.4 Synthese der Platinkatalysatoren

Der Graphit-geträgerte Platinkatalysator Pt/G (5 Ma.-% Pt) wurde kommerziell erworben (*Alfa Aesar*); andere relevante Materialien, die für die Synthese benutzt wurden, waren  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  (*Chempur*), Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC), Formaldehydlösung (37 Ma.-%), NaOH (0,2 M, *Merck*), Polyanilin (PANI,  $M_w = 65.000$ ),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (*Aldrich*), Aluminiumoxid (Versal GL25, *LaRoche*), Natriumformiat ( $\text{HCOONa}$ , *Fluka*),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung (*Heraeus*), Silicagel „large pore“ (*Alfa-Aesar*) und Aktivkohle (Acticarbone, *Arkema*) [143].

##### 4.1.4.1 Sol-Methode

Die Synthese der Katalysatoren Pt/PANI-1, Pt/PANI-2 und Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 erfolgte mit präformierten Pt-Kolloiden nach einer modifizierten Sol-Methode [141].

Nach Immobilisierung auf den Trägern wurden die Materialien ohne weitere Vorbehandlung in der Katalyse eingesetzt.

Für die Präparation von Pt/PANI-1 wurde eine wässrige Lösung aus  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  (0,5 g in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit einer Lösung aus THPC (2,5 mL, 1,3 Ma.-%) und NaOH (3,75 mL, 0,2 M) in Wasser (117,5 mL) vereint und für 1 h gerührt. Anschließend wurde das Sol zu einer Trägersuspension aus PANI (10 g) in 1 L Wasser gegeben und über Nacht gerührt. Danach wurde das Material filtriert, gewaschen (50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) und getrocknet (110 °C, 2,5 h). Dieses intermediäre Komposit wurde dann ein zweites Mal mit Sol beladen, wie oben beschrieben.

Pt/PANI-2 wurde durch eine einstufige Immobilisierung des Sols aus  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  (0,4 g in 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) und einer THPC-Lösung (3 mL 0,2 M NaOH, 4 mL

1,3 Ma.-% THPC, 94 mL H<sub>2</sub>O) hergestellt, während im Falle von Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 4,75 g Aluminiumoxid, suspendiert in 500 mL Wasser, als Träger für ein Sol, welches nach der Methode von Pt/PANI-1 präpariert wurde, diente.

#### 4.1.4.2 Fällungsmethode

Bei der Synthese von Pt/PANI-3, Pt/PANI-4, Pt/C (Pt/Aktivkohle) und Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 via *deposition-precipitation* wurden 9,5 g des jeweiligen Trägermaterials in 50 mL verdünnter wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (10 Ma.-%) suspendiert. Zu diesen Suspensionen wurden anschließend 20 mL einer H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung (0,5 g Pt enthaltend) gegeben und für 15 min bei 90 °C, durch weitere Zugabe von wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, bei konstant gehaltenem pH-Wert gerührt.

Nach Zugabe von (I) einer Mischung aus Formaldehydlösung und NaOH (10 Ma.-%) in einem Volumenverhältnis von 4,8 : 1 (für PANI und Aktivkohle) oder (II) einer verdünnten HCOONa-Lösung (für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurden die Suspensionen für weitere 20 min gerührt, filtriert, gewaschen und über Nacht an Luft getrocknet.

#### 4.1.4.3 Incipient wetness

Pt/SiO<sub>2</sub> wurde via *incipient wetness*-Imprägnierung des Trägers (4,75 g, vorher bei 250 °C für 2,5 h getrocknet) mit Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,5 g, 50% Pt, Aldrich) gelöst in 9,5 mL Wasser erhalten. Nach Trocknung (RT über Nacht, dann bei 80 °C für 2 h) wurde der Katalysator im Luftstrom calciniert (1 h ↑ 350 °C, 3 h 350 °C) und im Wasserstoffstrom (1 h ↑ 350 °C, 3 h 350 °C) reduziert.

#### 4.1.5 Kommerzielle Katalysatoren

Folgende Produkte wurden erworben oder zur Verfügung gestellt:

- Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa Typ E207, 5 Ma.-% Pd)
- Pd/C (Sigma-Aldrich, 10 Ma.-% Pd, wasserfeucht 50%; Charge 1 und 2)

- Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Koch*, 5 Ma.-% Rh)
- Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Koch*, 5 Ma.-% Ru)
- Pt/Graphit (*Alfa Aesar*, 5 Ma.-% Pt)

#### **4.1.6 Katalysatorvorbehandlung**

Zur Formierung der präparierten Katalysatoren standen Röhrenöfen (*Horst GmbH*, Lorsch) mit beheizbarem Edelstahlmantel zur Verfügung (Fließbild im Anhang unter 8.4.1.3, S. 191). Der zu behandelnde Katalysator wurde auf einer in den Formierrohren (Quarzglas) eingearbeiteten Fritte, die zuvor mit Glaswolle bedeckt wurde, platziert und in die zylinderförmige Öffnung des Ofens geschoben. Die Rohre wurden an die Gasversorgung angeschlossen und konnten wahlweise mit Luft, Stickstoff oder Wasserstoff durchströmt und über Rotameter (*Airflow Series*) eingestellt werden.

Über eine Software des Regelinstruments konnten die Temperaturverläufe der zuvor programmierten Heiz- und Kühlrampen aufgezeichnet und kontrolliert werden (hierbei sind Temperaturen bis zu 800 °C möglich). Durch ein Thermoelement direkt in der Katalysatorschüttung war es möglich, die Ist-Temperatur mit der dem Ofen vorgegebenen Soll-Temperatur zu vergleichen. Dabei war die Ist-Temperatur im Bereich von 5-10 K geringer als die Soll-Temperatur.

#### **4.1.7 Katalysatorcharakterisierung**

##### **4.1.7.1 Physisorption (BET)**

Die Bestimmung der Poreneigenschaften und der spezifischen Oberfläche verschiedener Träger- bzw. Katalysatormaterialien erfolgte mittels N<sub>2</sub>-Adsorption. Dies geschah mit einem Hochleistungs-Sorptionsautomaten *Quantachrome Autosorb 3b*, in dem die Feststoffprobe (~ 150 mg) zunächst evakuiert und ausgeheizt (150 °C, 20 h) und anschließend nach erneuter Wägung die Messung durchgeführt wurde.

Aus den Adsorptionsisothermen konnte nach der BET-Methode<sup>8</sup> die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{OF}}$ ) und nach der BJH-Methode<sup>9</sup> das mittlere Porenvolumen ( $V_{\text{Pore}}$ ) bzw. der mittlere Porendurchmesser ( $d_{\text{Pore}}$ ) ermittelt werden.

#### **4.1.7.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Zur Bestimmung von Partikelgrößen der präparierten Katalysatoren wurden die Proben mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop (*JEOL JEM-3010*, Beschleunigungsspannung 300 kV), ausgestattet mit einer  $\text{LaB}_6$ -Kathode, untersucht.

Die Proben wurden, falls nötig, zu einem feinen Pulver gemörsert und für 15 min im Ultraschallbad in wasserfreiem Methanol behandelt. Die Suspension wurde anschließend auf ein 3,2 mm Kupfernetz (*Plano GmbH*, Wetzlar), welches mit einem Kohlenstofffilm beschichtet war, getropft und dieses in den Probenhalter eingebaut.

Die resultierenden TEM-Aufnahmen wurden digital mittels *Digital Micrograph* verarbeitet und die Partikel mit dem Programm *Lince* vermessen. Nach Kalibrierung eines Bildes und unter Annahme sphärischer Partikelform wurden möglichst viele Partikel (~ 300) vermessen, um einen aussagekräftigen Mittelwert berechnen zu können.

#### **4.1.7.3 Bestimmung der Metallgehalte (ICP-OES)**

Die Metallgehalte wurden – nach Aufschluss in einem  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Gemisch (3 : 5) im Mikrowellenaufschlusssystem MDS 2000 (CEM) – durch Elementaranalyse am ICP-Emissionsspektrometer OPTIMA 3000 XL (*Perkin-Elmer*) bestimmt.

#### **4.1.7.4 Infrarotspektroskopie (IR)**

IR-Untersuchungen von Polyanilin wurden an einem Spektrometer vom Typ

---

<sup>8</sup> BET... Methode nach Brunauer, Emmett und Teller

<sup>9</sup> BJH... Methode nach Barrett, Joyner und Halenda

Paragon 1000 PC der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Die Proben wurden als Presslinge mit Kaliumbromid präpariert.

#### **4.1.7.5 Photoelektronenspektroskopie (XPS)**

Die XPS-Untersuchungen wurden mit einem VG ESCALAB 220 iXL Spektrometer mit einer Mg K $\alpha$ -Strahlungsquelle durchgeführt. Der C 1s-Peak (284,8 eV) diente dabei als Referenz für die Bindungsenergien; Details sind unter [143] beschrieben.

#### **4.1.7.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)**

Die EXAFS-Analysen an den Platinkatalysatoren wurde am Hasylab in Hamburg (beamline X1) durchgeführt. Die Synchrotronquelle wurde dabei mit einer Energie von 4,45 GeV betrieben. Die Messungen wurden im Transmissionsmodus in einem Energiebereich von 11300-12800 eV durchgeführt (Pt L $_3$ -Kante bei 11564 eV), wobei eine Pt-Folie als Referenz diente; Details sind ebenfalls unter [143] beschrieben.

## **4.2 Aufbau und Ablauf der katalytischen Experimente**

### **4.2.1 Multibatch-Anlage**

Die verwendete Multibatch-Anlage (*Parr Instruments*) besteht aus fünf gleichartigen Edelstahlreaktoren ( $V = 50$  mL, s. Abbildung 32) mit austauschbaren Tefloneinsätzen, die mögliche katalytische Effekte des Wandmaterials minimieren. Sie eignet sich zu einem schnellen Screening von verschiedenen Katalysatoren bzw. Reaktionsbedingungen, wie z. B. Temperatur oder Druck, da die einzelnen Reaktoren unabhängig voneinander angesteuert werden können. Ein detailliertes Fließbild befindet sich im Anhang unter 8.4.1.1. Nachteil der Anlage ist, dass pro Reaktor keine Umsatz-Zeit- bzw. Selektivitäts-Umsatz-



Verläufe bestimmt werden können, da es keine Möglichkeit zur Probennahme während der Reaktion gibt. Aus diesem Grund werden hier nur potenzielle Katalysatoren identifiziert und anschließend im Batch-Reaktor genauer auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht.



**Abbildung 32: Multibatch-Anlage.**

#### **4.2.1.1 Versuchsdurchführung**

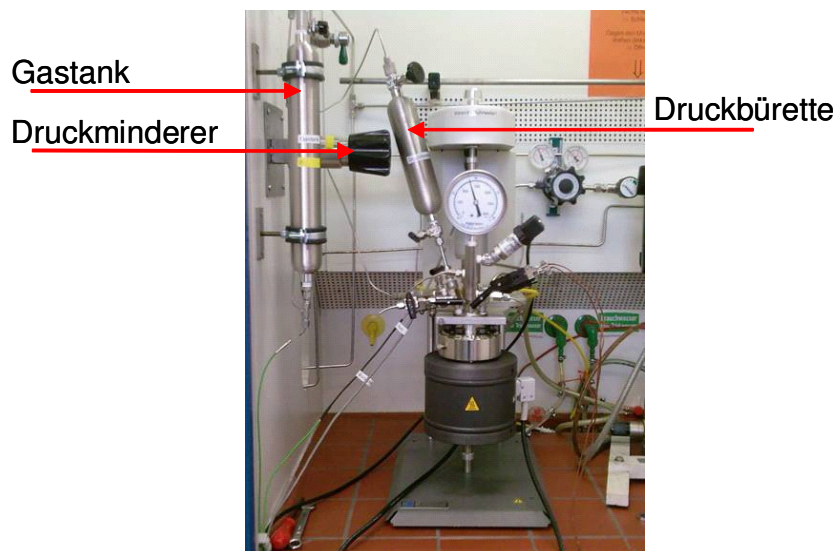
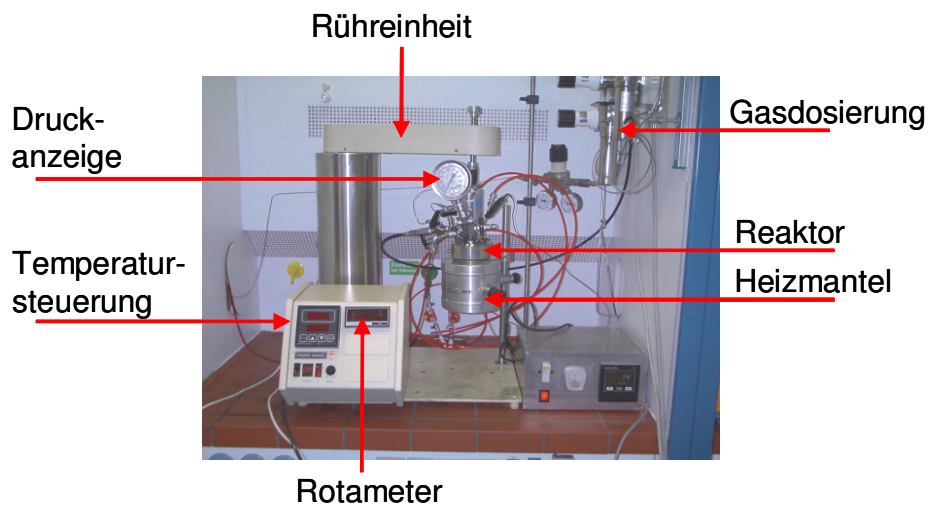
Die fünf Reaktoren wurden mit den zu untersuchenden Katalysatoren und der entsprechenden Hydrierlösung, bestehend aus Lösungsmittel (organischer Natur oder ionische Flüssigkeit), Citral und ggf. *n*-Tetradecan beladen und verschlossen. Zuvor wurde für die Analytik eine Einbauprobe entnommen. Das Leitungssystem und die Reaktoren wurden mit Argon gespült (3 x 20 bar) und, wenn notwendig, ein Argonvordruck von 7-8 bar eingestellt, um dem Sieden eines Lösungsmittels im Reaktor während des Aufheizens entgegenzuwirken. Die Durchmischung der Reaktionslösung wurde durch kreuzförmige Rührfische und ein 5-fach Magnetrührwerk (*IKA-Mag*) gewährleistet; für die Versuche wurde eine Drehzahl von 840 min<sup>-1</sup> gewählt.

Die Autoklaven wurden nun auf die gewünschte Temperatur erhitzt und nach Erreichen mit Wasserstoffdruck beaufschlagt und die Reaktion gestartet. Nach Beendigung wurden die Autoklaven abgekühlt, vorsichtig entspannt und

geöffnet, um eine Ausbauprobe entnehmen zu können. Bei Versuchen mit ILs folgte noch eine Extraktion mit *n*-Hexan wie unter 4.2.2.1 beschrieben.

#### 4.2.2 Batch-Reaktor

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften wurden zwei diskontinuierliche Autoklaven (*Parr Instruments*) mit einem Reaktorvolumen von 300 mL eingesetzt. Unterschiede zwischen ihnen finden sich in der Peripherie bzw. in der Gasversorgung. Zunächst wurden die Versuche in einem bestehenden



**Abbildung 33: Batch-Reaktoren; bestehendes (oben) und neues Reaktionssystem (unten).**

Reaktionssystem (s. Abbildung 33 oben) durchgeführt. Im Verlauf der Arbeit wurde jedoch ein neuer Autoklav erworben und aufgebaut (s. Abbildung 33 unten). Wie im Multibatch-System diente auch bei beiden Reaktoren ein chemisch-inerter Teflonbecher als Einsatz.

#### **4.2.2.1 Versuchsdurchführung**

Zur Versuchsdurchführung wird zunächst eine Hydrierlösung angesetzt und – nach Entnahme einer Einbauprobe – zu dem im Reaktor vorgelegten Katalysator gegeben. Das System wird über einen Flansch verschlossen und durch Spülen mit Argon (3 x 20 bar) inertisiert; ggf. wird ein Ar-Vordruck von 7-8 bar eingestellt, falls das jeweilige Lösungsmittel über seinen Siedepunkt erhitzt wird. Der Reaktor wird bei verminderter Drehzahl ( $v_{Rü} = 400-500 \text{ min}^{-1}$ ) aufgeheizt und nach Erreichen der gewünschten Temperatur mit Wasserstoff beaufschlagt, die Rührerdrehzahl auf  $1200 \text{ min}^{-1}$  erhöht und somit die Reaktion gestartet.

Über ein Steigrohr wurden in kontinuierlichen Abständen Proben aus dem Reaktor entnommen, um Umsatz-Zeit- bzw. Selektivitäts-Umsatz-Verläufe erstellen zu können. Eine Metallfritte (Maschenweite 2-5  $\mu\text{m}$ ) verhinderte dabei einen Austrag des Katalysators. Dabei wurde zunächst ein Vorlauf (0,1-0,4 mL) verworfen, bevor die eigentliche Probe (0,1-0,4 mL) entnommen wurde.

Beim Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel, mussten die einzelnen Proben zunächst aufgearbeitet werden, da sie nicht direkt mittels Gaschromatographie analysiert werden können. Sie wurden dazu mit einem Überschuss *n*-Hexan extrahiert (2 x 3 mL, *n*-Hexan : IL 5 : 1 v/v).

#### **4.2.3 Analyse der Produktgemische**

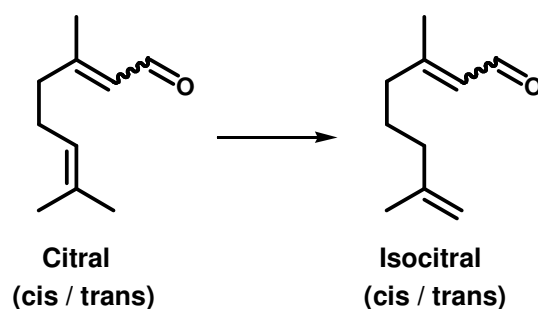
Die Untersuchung der Reaktionsproben wurde durch einen Gaschromatographen (HP 6890) mit Autosampler und Injektorsystem (HP 7683) durchgeführt. In Tabelle 3 sind die Charakteristika der Trennsäule sowie die verwendete Methode aufgeführt.

**Tabelle 3: GC-Analysenbedingungen und Trennsäule.**

Stationäre Phase	J&W DB-Wax
Länge	30 m
Durchmesser	250 µm
Filmdicke	0,25 µm
Methodenbezeichnung	CITR-07
Ofentemperatur	85 °C → 175 °C (5 K min <sup>-1</sup> ) → 175 °C (2 min) <sup>[a]</sup>
Injektortemperatur	250 °C
Anfangskapillardruck	1,569 bar
Split-Verhältnis	25 : 1
Split-Flow	50 mL min <sup>-1</sup>
Total-Flow	54,6 mL min <sup>-1</sup>
Eluens	Helium
Detektor	FID
Detektortemperatur	250 °C
H <sub>2</sub> -Flow	40 mL min <sup>-1</sup>
Luft-Flow	400 mL min <sup>-1</sup>

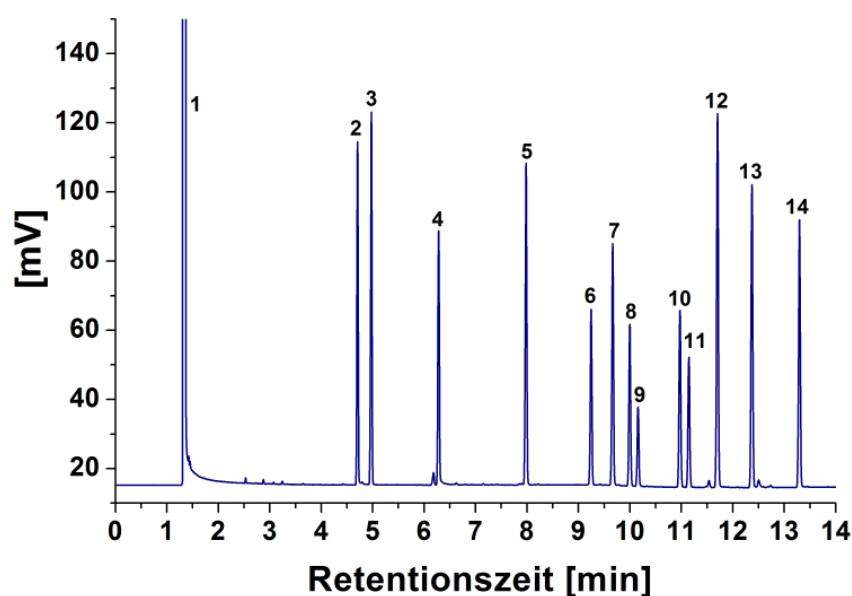
<sup>[a]</sup> Starttemperatur der vorher verwendeten GC-Methode 120 °C.

Bevor auf das Chromatogramm der Referenzsubstanzen eingegangen wird, soll an dieser Stelle zunächst das in Abbildung 6 (S. 10) aufgezeigte Netzwerk der Citralhydrierung erweitert werden. In allen bekannten Arbeiten über Citral wird außer Acht gelassen, dass neben der Reduktion der verschiedenen Verbindungen auch Isomerisierungen auftreten können. Dies wurde von *Claus et al.* am Beispiel von Silber- (und Ruthenium-) Katalysatoren für die Isomerisierung von Linolsäure gezeigt [144].

**Abbildung 34: Isomerisierung von Citral zu Isocitral.**

So entsteht durch Isomerisierung der isolierten Doppelbindung des Citrals (s. Abbildung 34) *cis*- bzw. *trans*-3,7-Dimethyl-octa-2,7-dienal, welches im Folgenden als „Isocitral“ (ISO) bezeichnet und erstmalig als mögliches Produkt bei der Umsetzung von Citral diskutiert wird.

Im Verlauf der Arbeit wurde infolgedessen die bestehende GC-Methode weiterentwickelt, da mit Dihydrocitronellal (3,7-Dimethyloctanal (DHC), *Essencia*) und Isocitral (3,7-Dimethyl-octa-2,7-dienal (ISO), *Interbioscreen*) neue Referenzsubstanzen implementiert wurden. Somit konnten, in chronologischer Reihenfolge, *n*-Hexan (**1**), Dihydrocitronellal (**2**), *n*-Tetradecan (**3**), Citronellal (**4**), Isopulegol (**5**), Menthol (**6**), 3,7-Dimethyloctanol (**7**), *cis*-Citral (**8**), *cis*-Isocitral (**9**), *trans*-Citral (**10**), *trans*-Isocitral (**11**), Citronellol (**12**), Nerol (**13**) und Geraniol (**14**) eindeutig zugeordnet werden.



**Abbildung 35:** Gaschromatogramm von Referenzsubstanzen (Methode CITR-07).

Die in Abbildung 35 nummerierten Verbindungen sind in Tabelle 4 noch einmal zusammen mit ihren in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen sowie IUPAC-Bezeichnungen gelistet.

**Tabelle 4: Referenzsubstanzen für die Gaschromatographie.**

#	Substanz	Abkürzung	IUPAC-Bezeichnung
1	<i>n</i> -Hexan	-	<i>n</i> -Hexan
2	Dihydrocitronellal	DHC	3,7-Dimethyloctanal
3	<i>n</i> -Tetradecan	-	<i>n</i> -Tetradecan
4	Citronellal	CAL	3,7-Dimethyl-oct-6-enal
5	Isopulegol	IP	5-Methyl-2-(prop-1-en-2-yl)-cyclohexan-1-ol
6	Menthol	MTL	2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol
7	3,7-Dimethyloctanol	DMO	3,7-Dimethyloctan-1-ol
8	<i>cis</i> -Citral	-	<i>cis</i> -3,7-Dimethyl-octa-2,6-dienal
9	<i>cis</i> -Isocitral	ISO <sup>[a]</sup>	<i>cis</i> -3,7-Dimethyl-octa-2,7-dienal
10	<i>trans</i> -Citral	-	<i>trans</i> -3,7-Dimethyl-octa-2,6-dienal
11	<i>trans</i> -Isocitral	ISO <sup>[a]</sup>	<i>trans</i> -3,7-Dimethyl-octa-2,7-dienal
12	Citronellol	COL	3,7-Dimethyl-oct-6-en-1-ol
13	Nerol	UOL <sup>[b]</sup>	<i>cis</i> -3,7-Dimethyl-octa-2,6-en-1-ol
14	Geraniol	UOL <sup>[b]</sup>	<i>trans</i> -3,7-Dimethyl-octa-2,6-en-1-ol

<sup>[a]</sup> *cis*- und *trans*-Isocitral werden zusammen als ISO betrachtet, <sup>[b]</sup> Geraniol und Nerol werden zusammen als UOL (ungesättigte Alkohole) betrachtet.

#### 4.2.3.1 Probenvorbereitung

Die Produktgemische sowie die Extraktlösungen der IL-Versuche wurden für die Durchführung der Gaschromatographie mit *n*-Hexan verdünnt, wobei das Verhältnis von der Konzentration an Citral ( $c_{\text{Citral},0}$ ) abhängig war. Bei den Experimenten mit organischen Lösungsmitteln wurden in der Regel 25  $\mu\text{L}$  Probe mit 975  $\mu\text{L}$  *n*-Hexan bzw. bei den Extrakten 100-300  $\mu\text{L}$  mit 700-900  $\mu\text{L}$  *n*-Hexan verdünnt.

#### 4.2.4 Auswertung der katalytischen Experimente

Zur Bestimmung von Umsatz und Selektivität der zu den Zeitpunkten  $t$  aus dem

Reaktionsgemisch entnommenen Proben wurde ein interner Katalysestandard (*n*-Tetradecan) verwendet. Die Flächensumme  $a$  für einen Stoff  $i$  lässt sich über Gleichung (1) ermitteln, wobei  $f$  der substanzspezifische Korrekturfaktor

$$a_i = f_i \cdot A_i \quad (1)$$

(übernommen aus [145]) und  $A$  der aus den Chromatogrammen durch Integration berechnete Flächeninhalt des jeweiligen Stoffes  $i$  darstellt.

Unter der Annahme, dass die Konzentration des Standards über den Reaktionsverlauf konstant bleibt, lassen sich nun die Peakflächen jeglicher Produkte zum Zeitpunkt  $t$  auf die Flächensumme des internen Standards *n*-Tetradecan in der Einbaulösung normieren (Gl. 2):

$$c = \frac{a_{n-Tetradecan,t}}{a_{n-Tetradecan,Einbau}} \quad (2)$$

Somit konnte der Umsatzgrad an Citral ( $X_{\text{Citral}}$ ) über folgende Beziehung (Gl. 3)

$$X_{\text{Citral}} = 1 - \frac{c(a_{\text{cis-Citral},t} + a_{\text{trans-Citral},t})}{(a_{\text{cis-Citral,Einbau}} + a_{\text{trans-Citral,Einbau}})} \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

bestimmt werden, wobei die Flächensummen der beiden Stereoisomere von Citral (*cis* und *trans*) addiert wurden.

Die in dieser Arbeit angegebenen Selektivitäten  $S$  eines Stoffes  $i$  wurden nach folgender Gleichung (4) berechnet:

$$S_i = \frac{a}{\sum a_i} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

#### 4.2.4.1 Auswertung der IL-Versuche

Da bei Verwendung von ionischen Flüssigkeiten auf die Entnahme einer Einbauprobe und – nach Voruntersuchungen – auf den Einsatz eines internen Standards verzichtet wurde, berechnet sich der Umsatz nach Gleichung (5) nur aus den Flächenanteilen (ohne Korrekturfaktoren).<sup>10</sup>

$$X_{Citral} = 1 - \frac{(a_{cis-Citral,t} + a_{trans-Citral,t})}{\sum a_i} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

Die Selektivitäten werden jedoch analog bestimmt (Gl. 4).

---

<sup>10</sup> *n*-Tetradecan löst sich in den meisten eingesetzten ionischen Flüssigkeiten nicht bzw. nicht vollständig und somit bleibt der Extraktanteil nicht konstant.

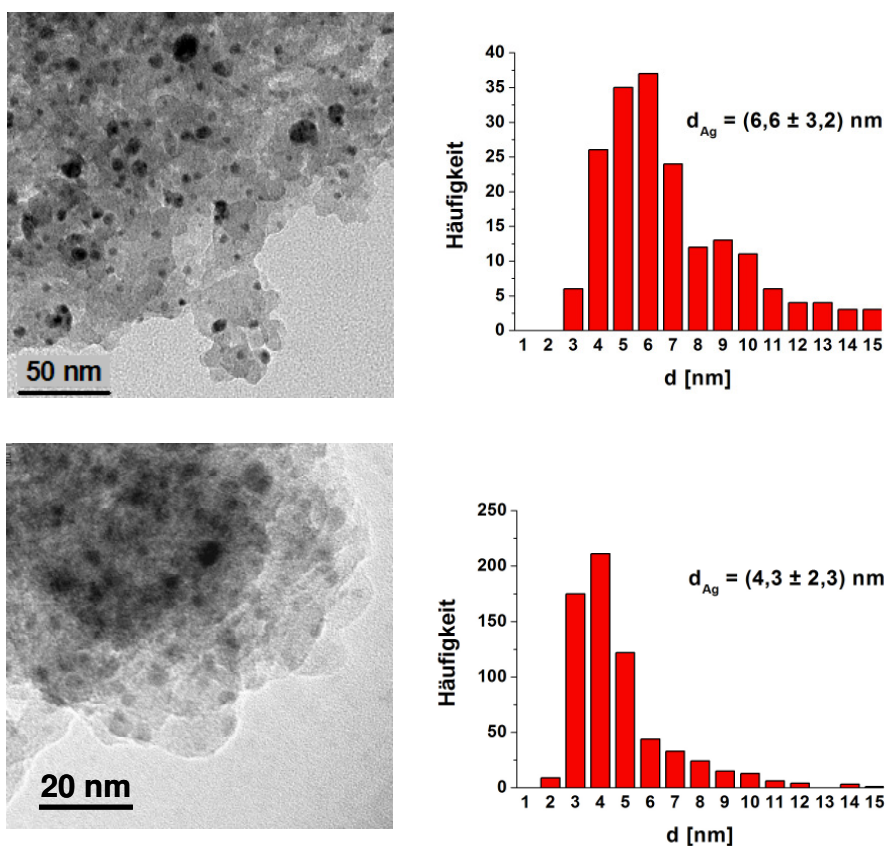


## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Silberkatalysatoren in der Citralhydrierung

#### 5.1.1 TEM-Untersuchung der Silberkatalysatoren

Ein erstes Ziel der Arbeit war es, monometallische Silberkatalysatoren herzustellen und ihre katalytischen Eigenschaften bei verschiedenen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Als Metallvorläufer dienten zunächst Ag-Lactat sowie  $\text{AgNO}_3$ . Die Bestimmung des Metallgehalts der synthetisierten  $\text{Ag/SiO}_2$ -Katalysatoren erfolgte via ICP-OES und ergab, dass das Silber komplett auf dem Trägermaterial abgeschieden wurde, was durch die Methode (*incipient wetness*) auch zu erwarten war. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte, dass nanopartikuläres Ag ( $\sim 4\text{-}7\text{ nm}$ ) erhalten wurde, welches homogen verteilt auf dem Siliciumdioxid vorliegt (s. Abbildung 36).



**Abbildung 36:** TEM-Bilder (links) und Partikelgrößenverteilungen (rechts) von  $\text{Ag/SiO}_2$ -1 (oben; Ag-Lactat, Silicagel large pore) und  $\text{Ag/SiO}_2$ -3 (unten;  $\text{AgNO}_3$ , Kieselgel 60).

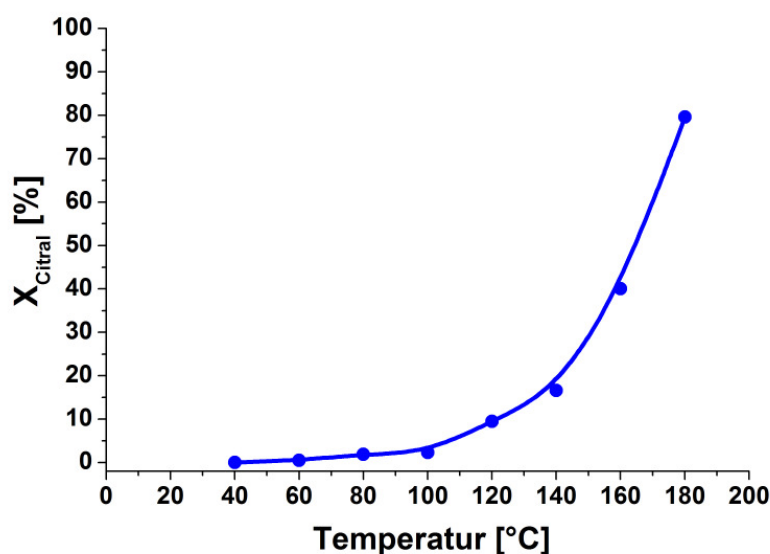
### 5.1.2 Versuche ohne Katalysator

Um apparatebedingte Einflüsse auf Aktivität und Selektivität ausschließen zu können, wurden im 300 mL-Autoklav zuerst Versuche ohne Zusatz eines Katalysators durchgeführt ( $T = 180\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ). Dabei konnten zunächst weder bekannte noch unbekannte Produkte detektiert werden. In den Gaschromatogrammen ist jedoch eine Umlagerung von *cis*- zum *trans*-Citral zu erkennen, da die Flächen (normiert auf den Standard) von ersterem ab und von letzterem zunehmen. Nach einer Reaktionsdauer von ca. drei Stunden treten dann nicht zuzuordnende Verbindungen auf. Es wird vermutet, dass dies Zersetzungsprodukte des Citrals sind, die aufgrund der langen thermischen Belastung zwangsläufig entstehen können [146]. Die resultierenden Umsätze an Citral sind somit marginal und werden daher in der Auswertung vernachlässigt.

### 5.1.3 Variation der Reaktionsbedingungen

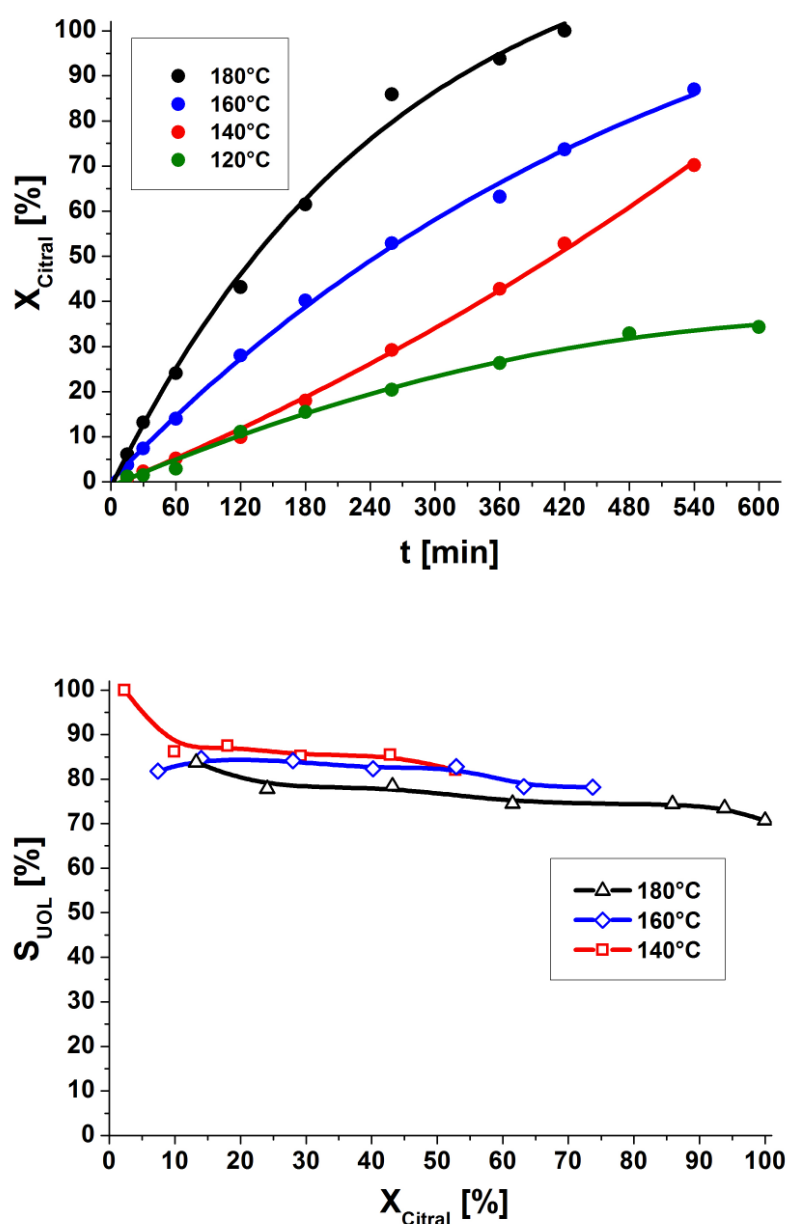
#### 5.1.3.1 Variation der Reaktionstemperatur

Abbildung 37 zeigt die ersten Versuchsergebnisse mit Ag/SiO<sub>2</sub>-1 (Precursor: Ag-Lactat), die in der Multibatch-Anlage bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden.



**Abbildung 37:** Umsatz-Temperatur-Diagramm für Ag/SiO<sub>2</sub>-1 in *n*-Hexan,  $T = 40\text{-}180\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 50\text{ mg}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

Aus Abbildung 37 ist zu entnehmen, dass erst ab Temperaturen von 120 °C signifikante Umsätze zu verzeichnen sind. Da bei der Multibatch-Anlage wie erwähnt während der Reaktion nicht die Möglichkeit besteht, kontinuierlich Proben zu entnehmen, um den Umsatz- und speziell den Selektivitätsverlauf aufzeichnen zu können, wurden die Versuche ebenfalls im 300 mL-Autoklav durchgeführt.



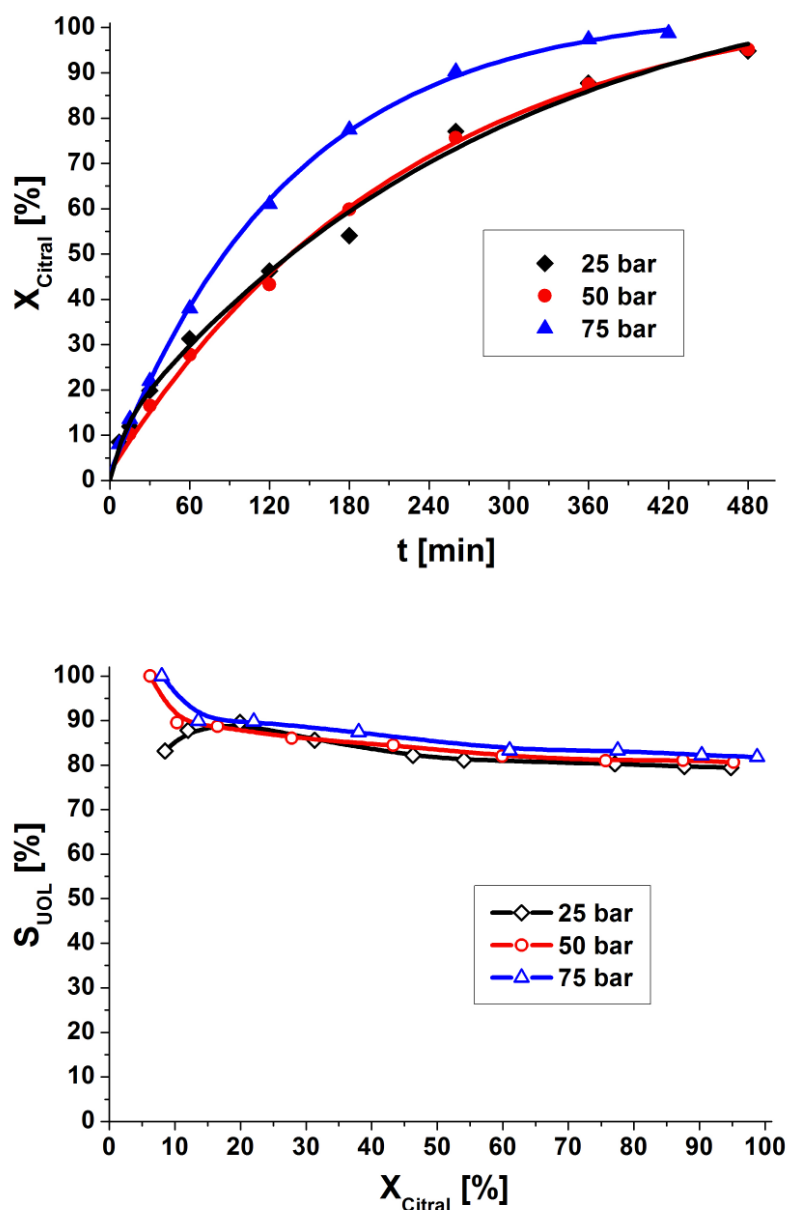
**Abbildung 38:** Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO<sub>2</sub>-2 bei verschiedenen Temperaturen in n-Hexan,  $p(\text{H}_2) = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1 \text{ M}$ .

Im Umsatz-Zeit-Verlauf (s. Abbildung 38) lässt sich erkennen, dass bei 120 °C lediglich ein Umsatz von 34% nach zehn Stunden Reaktionsdauer erhalten wurde, während bei 180 °C nach sieben Stunden vollständiger Citralumsatz verzeichnet wurde. Bei 140 °C und 160 °C werden nach neun Stunden immerhin noch 70% bzw. 87% erreicht. Im Selektivitäts-Umsatz-Diagramm sind aus Gründen der Übersicht nur die Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen Geraniol und Nerol (UOL) der Versuche bei 140 °C, 160 °C und 180 °C aufgezeigt; aufgrund des niedrigeren Umsatzes bei 120 °C wäre der Vergleich weniger aussagekräftig. Es ist zu erkennen, dass eine geringe Differenz in den Selektivitäten besteht und  $S_{UOL}$  bei vergleichbaren Umsätzen bei 140 °C ca. 8% höher ist als bei 180 °C. Der Grund dafür ist, dass durch die höheren Temperaturen einerseits die Isomerisierung zu Isocitral bevorzugt abläuft und andererseits zu Beginn der Reaktion mehr Citronellal gebildet wird, welches dann zu seinen Folgeprodukten Isopulegol cyclisiert und Citronellol weiterhydriert wird (s. Tabelle A2-Tabelle A5 ab S. 204).

Im Gegensatz dazu wurde von *Vannice* und *Mukherjee* [19,57] berichtet, dass mit einem Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei höheren Temperaturen die ungesättigten Alkohole bevorzugt gebildet werden, was jedoch beim Einsatz von Ag/SiO<sub>2</sub> nicht der Fall war.

#### **5.1.3.2 Variation des Wasserstoffpartialdrucks**

Zur Untersuchung des Druckeinflusses wurde die Hydrierung bei drei verschiedenen Wasserstoffpartialdrücken (25 bar, 50 bar und 75 bar) durchgeführt. In Abbildung 39 wird ersichtlich, dass die Umsatz-Zeit-Verläufe von 25 bar und 50 bar nahezu deckungsgleich sind. Die Kurve des Versuchs bei 75 bar liegt etwas darüber und erreicht nach sieben Stunden annähernd vollständigen Umsatz ( $X_{Citral} = 99\%$ ). Aus dem Selektivitäts-Umsatz-Diagramm wird hingegen deutlich, dass der Druck die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen nicht signifikant beeinflusst, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Vannice et al.* [57] bei der Pt/SiO<sub>2</sub>-katalysierten Citralhydrierung ist.



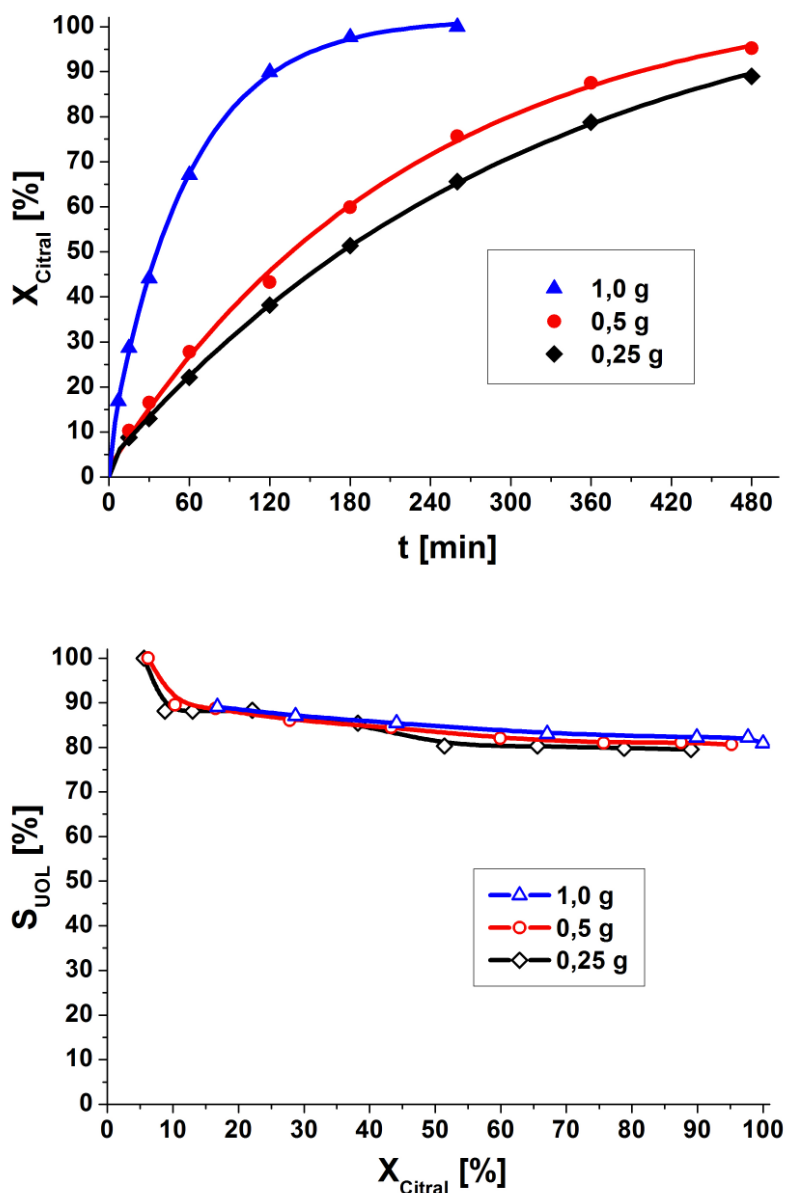
**Abbildung 39: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO<sub>2</sub>-4 bei verschiedenen Drücken in n-Hexan,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .**

Bei gleichem Umsatzgrad von 15% bzw. 90% liegt die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen  $S_{\text{UOL}}$  bei 87-90% bzw. 79-82% (s. Abbildung 39 unten).

### 5.1.3.3 Variation der Katalysatormasse

Als nächstes wurde die Katalysatormasse variiert, wobei beim Einsatz von 1,0 g schon nach 260 min vollständiger Umsatz erreicht wurde (s. Abbildung 40 oben).

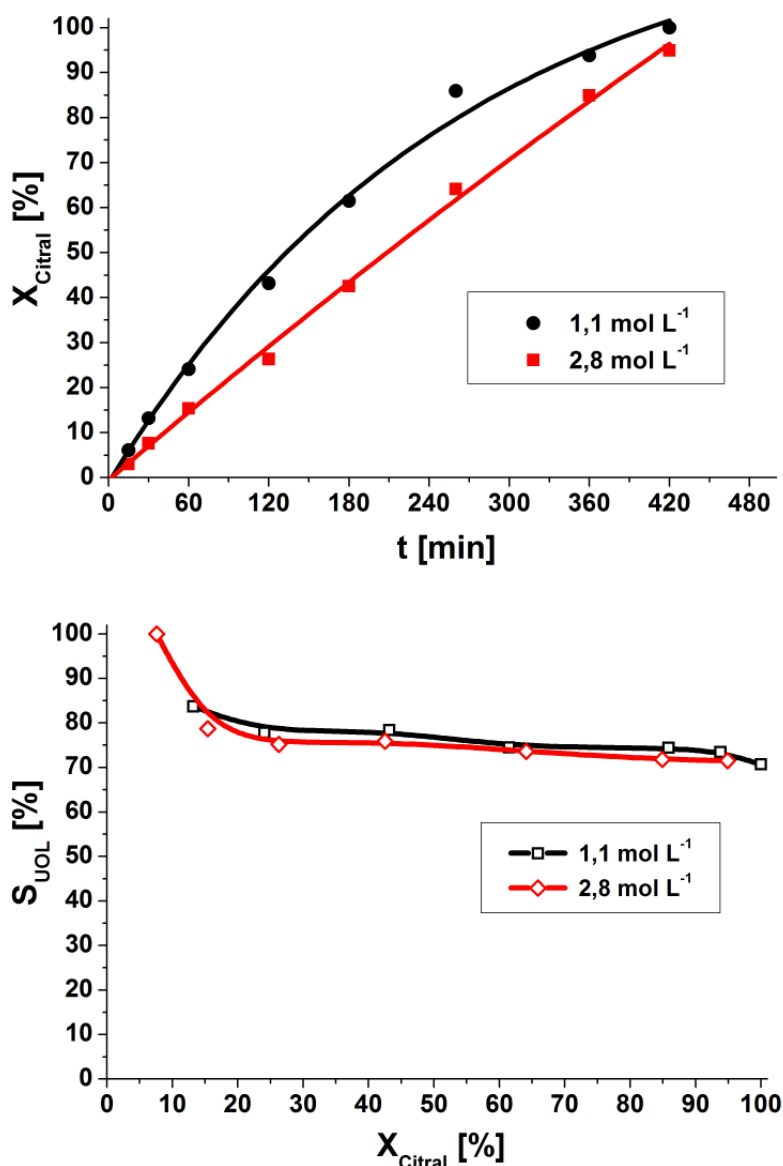
Die Kurven mit 0,25 g und 0,5 g  $\text{Ag/SiO}_2$  weisen nach ca. zwei Stunden einen parallelen Verlauf auf, wenngleich bei letzterem ca. 10% mehr Umsatz nach derselben Zeit erreicht wurde. Die Selektivität zu Geraniol und Nerol wird erneut nur in sehr geringem Maße beeinflusst und liegt über den kompletten Umsatzbereich bei 80-85%.



**Abbildung 40:** Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für  $\text{Ag/SiO}_2$ -4 mit verschiedenen Katalysatormassen in *n*-Hexan,  $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

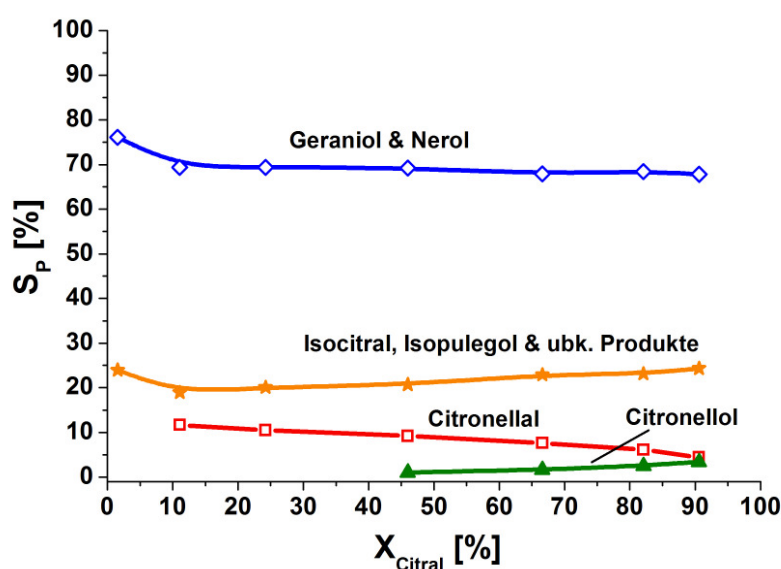
### 5.1.3.4 Variation der Citralkonzentration

Als letztes in der Versuchsreihe zur Variation von reaktionstechnischen Größen wurden unterschiedliche Anfangskonzentrationen an Citral untersucht. Die Experimente wurden allerdings bei 180 °C durchgeführt (s. Abbildung 41). Trotz der höheren Konzentration an Citral von 2,8 M konnte nach 420 min fast annähernd der gleiche Umsatz erzielt werden, wie bei 1,1 M ( $X_{\text{Citral}} = 95\%$  bzw. 100%). Die Selektivitäten zeigen den gleichen Verlauf.



**Abbildung 41:** Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO<sub>2</sub>-2 mit verschiedenen Anfangskonzentrationen in n-Hexan,  $T = 180\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ .

Zusätzlich wurde mit 1,0 g des Katalysators ein Versuch ohne jegliches Lösungsmittel durchgeführt. Beim Einsatz von 85 mL Citral wurde dabei nach sieben Stunden mit über 90% ein hoher Umsatz erzielt. Der Anteil an unbekannten Produkten (einbezogen in die orangene Kurve in Abbildung 42) ist im Vergleich zu den Versuchen mit Lösungsmittel etwas höher. Es wird vermutet, dass sich einerseits mehr Zersetzungsprodukte und andererseits höher-molekulare Verbindungen gebildet haben könnten. Ein Indiz dafür ist der im Vergleich zu Experimenten mit Lösungsmitteln gefundene polymerartige Rückstand im Reaktor nach Beenden der Reaktion.



**Abbildung 42:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für  $\text{Ag/SiO}_2\text{-2}$  in reinem Citral,  $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,0\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 5,8\text{ M}$ .

In Tabelle 5 sind Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) zu den allylischen Alkoholen für die unterschiedlichen Citralkonzentrationen berechnet; diese liegen zwischen 5,5 und  $11,6\text{ g g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ .

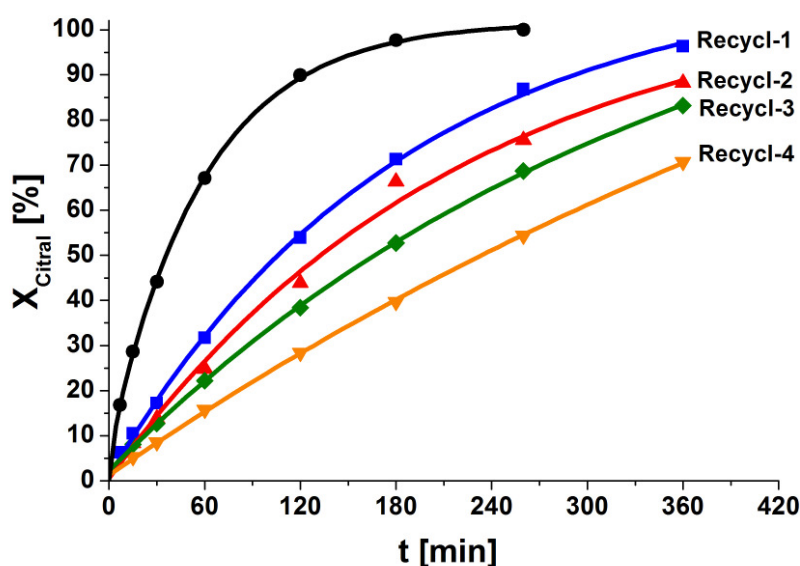
**Tabelle 5:** Raum-Zeit-Ausbeuten für  $\text{Ag/SiO}_2\text{-2}$  bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (Bedingungen siehe Abbildung 41 und Abbildung 42).

$c_{\text{Citral},0} [\text{mol L}^{-1}]$	$m_{\text{Kat}} [\text{g}]$	$X_{\text{Citral}, 3\text{ h}} [\%]$	$S_{\text{UoL}} [\%]$	RZA $[\text{g g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}]$
1,1	0,5	61,5	74,5	5,5
2,8	0,5	42,5	75,9	9,7
5,8	1,0	66,8	67,9	11,6



### 5.1.4 Recyclingversuche

Der Katalysator Ag/SiO<sub>2</sub>-4 wurde wiederholt in der Reaktion eingesetzt, um sein Recyclingverhalten zu untersuchen. Dazu wurde der Katalysator nach dem Experiment von der Reaktionslösung filtriert, mit Aceton gewaschen, getrocknet und erneut bei gleichen Versuchsbedingungen getestet. Wie aus Abbildung 43 ersichtlich, wird nur im ersten Versuch (schwarze Linie) vollständiger Umsatz erzielt. Im zweiten Durchgang wird dies trotz längerer Versuchsdauer nicht mehr erreicht. In den folgenden Versuchen nimmt der Umsatz weiter ab und auch eine Calcination des Katalysators (1 h  $\uparrow$  150 °C, 2 h 150 °C) zwischen Recycling 3 und 4 führt nicht zur ursprünglichen Aktivität zurück. Es wird angenommen, dass die Produkte der Hydrierung durch die Waschung mit Aceton nicht vollständig aus dem Porengefüge des Katalysators entfernt werden konnten. Somit besteht die Möglichkeit, dass sich diese Produkte (speziell der Anteil an unbekannten) anreicherten und folglich Ag-Zentren für die weiteren Versuche blockiert wurden. Die Calcinationstemperatur von nur 150 °C könnte eventuell dazu geführt haben, dass die nach der Waschung verbliebenen Produkte (Edukte) zersetzt oder verkocht, aber ebenfalls nicht von der Katalysatoroberfläche entfernt wurden. Eine Kohleschicht auf einem Teil der Oberfläche würde ebenso zu einer Blockierung von Aktivzentren führen und den geringeren Umsatz erklären.



**Abbildung 43:** Umsatz-Zeit-Verlauf der Recyclingversuche für Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,0\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

Die Selektivitäten bleiben von dem Umsatzrückgang jedoch nahezu unbeeinflusst und bei vergleichbarem Umsatzgrad werden ähnliche Ergebnisse mit leichtem Abwärtstrend erzielt. Dies bekräftigt die Aussage, dass ein Teil der Ag-Zentren lediglich unzugänglich ist und nicht an der Reaktion teilnehmen kann. Bei einer Modifikation des Katalysators (z. B. Morphologie der Silbernanopartikel) durch den Einfluss der Reaktion sollte sich dies in einer veränderten Produktverteilung widerspiegeln. Dies scheint anhand der annähernd konstanten Selektivitäten zu Geraniol/Nerol jedoch nicht der Fall zu sein (s. Tabelle 6).

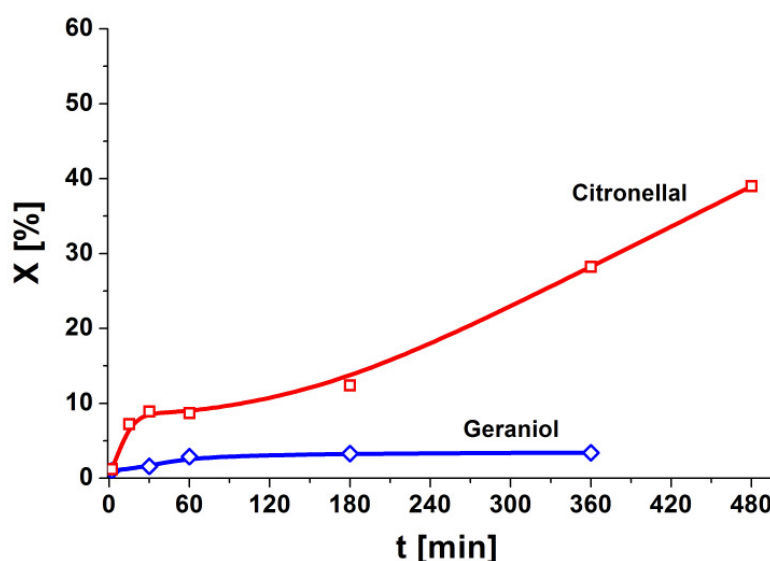
**Tabelle 6: Vergleich der Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen bei  $X_{\text{Cital}} = 70\%$ .**

	Ag/SiO <sub>2</sub> -4	Recycl-1	Recycl-2	Recycl-3	Recycl-4
S <sub>UOL</sub> [%]	83	83	81	81	80

### 5.1.5 Hydrierung von Geraniol und Citronellal

Um die außergewöhnlichen Eigenschaften von Silberkatalysatoren bezüglich erreichbarer Selektivität bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden zu verdeutlichen, wurden mit Geraniol und Citronellal zwei der primären Hydrierprodukte des Citrals als Startkomponenten eingesetzt. Aus Abbildung 44 wird klar ersichtlich, dass im Falle von Geraniol nahezu kein Umsatz verzeichnet wurde. Im Chromatogramm wurden keine Folgeprodukte wie z. B. Citronellol gefunden, was die Aussage bekräftigt, dass Geraniol/Nerol von den verwendeten Ag-Katalysatoren nicht weiterhydriert wird und das detektierte Citronellol vorwiegend aus der Folgehydrierung von Citronellal stammt, wenn Citral als Edukt fungiert. Beim Einsatz von Citronellal als Edukt konnte dies bestätigt werden. Nach 480 min ( $\sim 40\%$  Umsatz an Citronellal) wurden neben Citronellol ( $S_{\text{COL}} = 35\%$ ) hauptsächlich Isopulegol ( $S_{\text{IP}} = 34\%$ ) (resultierend aus der Cyclisierung von Citronellal) und in geringem Maße Dihydrocitronellal ( $S_{\text{DHC}} = 3\%$ ) gefunden (restliche 28% sind nicht identifizierte Produkte). Die isolierte Doppelbindung wird also nur bei Verwendung von Citronellal hydriert,

nicht jedoch bei Citral mit konjugiertem System in  $\alpha,\beta$ -Position bzw. ebenfalls nicht bei Geraniol mit konjugierter Doppelbindung zur Alkoholfunktion.

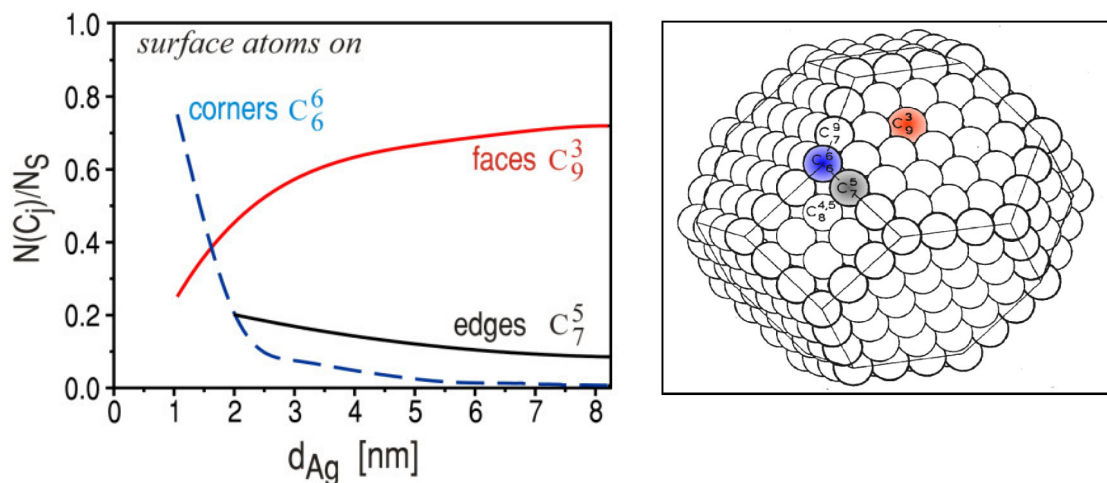


**Abbildung 44:** Umsatz-Zeit-Verlauf für die Hydrierung von Geraniol und Citronellal mit  $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-5}$  in *n*-Hexan,  $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $c_0 = 1,1\text{ M}$ .

### 5.1.6 Ursachen für die Selektivitätseigenschaften des Silbers

In früheren Studien mit geträgerten Silberkatalysatoren ( $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ), die sowohl in der Gasphasenhydrierung von Crotonaldehyd als auch von Acrolein eingesetzt wurden, konnten *Claus* und Mitarbeiter zeigen, dass die Reaktionen jeweils struktursensitiv waren [37]. In Abhängigkeit der jeweiligen Reduktionstemperatur (Niedertemperaturreduktion (LTR) bei 473 K und Hochtemperaturreduktion (HTR) bei 773 K) wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmessern bzw. Dispersitäten erhalten. Diese zeigten dann beim Einsatz in der Hydrierung abweichende Selektivitätsmuster;  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -LTR Katalysatoren lieferten bei beiden Testreaktionen jeweils eine höhere Selektivität zum ungesättigten Alkohol. Zur Interpretation der beobachteten Selektivitäten wurde das relative Auftreten von Flächen-, Kanten- und Eckatomen in Silberpartikeln nach Berechnungen von *van Hardeveld* und *Hartog* herangezogen [147]. Entsprechend dieser Arbeit ist in Abbildung 45 (links) der

Anteil an Oberflächenatomen unterschiedlicher Koordination in Abhängigkeit der Silberpartikelgröße von kuboktaedrischer Form dargestellt:

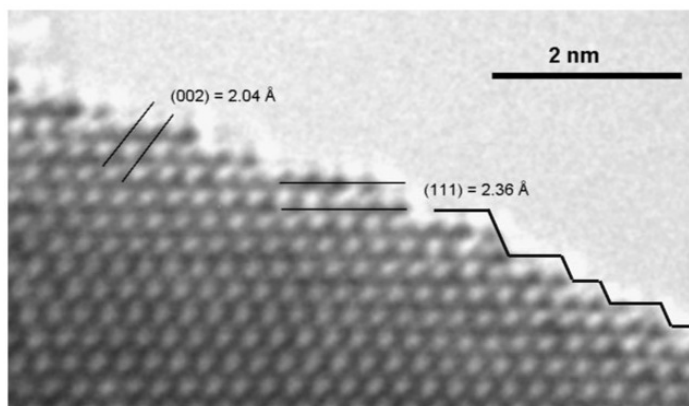


**Abbildung 45:** Relatives Auftreten  $N(C_i)/N_s$  verschiedener Oberflächenatome als Funktion der Silberpartikelgröße  $d_{Ag}$  nach van Hardeveld und Hartog aus Ref. [32] (links) und Kennzeichnung von Atomen an Eck- (blau), Kanten- (grau) und Flächenpositionen (rot) eines idealen Kuboktaeders (rechts) [147].

Aus der Abbildung folgt, dass mit steigender Partikelgröße die Anzahl an Flächenatomen zunimmt, während die an Ecken und Kanten, d. h. hoch exponierte Positionen, abnimmt. Läuft nun die Hydrierung der C=O-Gruppe von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden bevorzugt an Flächenatomen ab, so resultiert für den zunehmenden Anteil an Ag(111)-Flächen der größeren Partikel eine höhere Aktivität sowie eine Steigerung der Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen (Crotylalkohol bzw. Allylalkohol).

Im Vergleich dazu wurde in neueren Arbeiten mit nicht reduzierbaren Trägern ( $\text{SiO}_2$ ) für Silber berichtet, dass für geträgerte Ag-Nanopartikel die Selektivität zu Allylalkohol mit abnehmender Ag-Partikelgröße zunimmt [69]. In diesem Fall müsste nach Abbildung 45 die Koordination der C=O-Gruppe von Acrolein bzw. die Bildung von Allylalkohol bevorzugt an Eck- und Kantenatomen ablaufen. Dies deckt sich mit Arbeiten von *Fuji et al.* [83] zur Adsorption von Acrolein an Silberfilmen (bei 90 K). Neben einer vom Oberflächenbedeckungsgrad abhängigen Adsorptionsgeometrie des Acroleins wurde berichtet, dass die Koordination (und somit die Aktivierung) der C=O-Gruppe bevorzugt an

elektropositiven Positionen wie Stufen oder Kanten abläuft. Solche atomaren Stufen an Ag-Partikeln konnten für einen Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysator (ebenfalls via *incipient wetness* präpariert) mittels HRTEM-Untersuchungen nachgewiesen werden (s. Abbildung 46).



**Abbildung 46:** HRTEM-Aufnahme eines Silberpartikels von einem Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysator, der atomare Stufen an der Oberfläche aufweist [77].

Die in der vorliegenden Arbeit via TEM ermittelten Partikelgrößen der Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren liegen im Bereich von 4-8 nm. Somit kann die hohe Selektivität zu Geraniol und Nerol analog zu den Ergebnissen der Hydrierung von Acrolein an Ag/SiO<sub>2</sub> erklärt werden, nämlich, dass die Hydrierung der Carbonylgruppe bevorzugt an Kanten und/oder Stufen (Defektstellen) der Ag-Partikel abläuft. Obwohl zu berücksichtigen ist, dass die Citralhydrierung in der Flüssigphase in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt wurde, können die Ursachen für die selektive Carbonylreduktion entsprechend den Erkenntnissen aus der Acroleinhydrierung diskutiert werden. Infolgedessen ist bei den verwendeten Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren anzunehmen, dass durch im Volumen des Ag-Partikels gelösten Sauerstoff (*subsurface O*) [80], wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, unter Reaktionsbedingungen elektropositive Ag-Zentren generiert werden, die zu einer bevorzugten Koordination der C=O-Gruppe führen. Gleichzeitig wird an diesen Positionen die Dissoziation von Wasserstoff begünstigt, was ebenso durch DFT-Berechnungen bestätigt werden konnte [80]. Wie zu erwarten, steigt die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen in der Reihenfolge Allylalkohol < Crotylalkohol < Geraniol/Nerol, da der sterische

Einfluss an der C-3-Position (bei Acrolein nicht vorhanden) dazu führt, dass die konjugierte C=C-Bindung in ihren Adsorptionsgeometrien an Ag immer stärker gehindert wird. Darüber hinaus konnten *Delbecq* und *Sautet* über semiempirische Hückelberechnungen zeigen, welche entscheidende Rolle der Orientierung von kristallographischen Metalloberflächen zukommt [24]. Demnach läuft die Koordination der C=C-Bindung an dicht-gepackten (111)-Flächen nicht begünstigt ab, was wiederum zu einer bevorzugten Carbonylhydrierung führt. Diese theoretischen Resultate stimmen sehr gut mit Studien an verschiedenen wohldefinierten Oberflächen von Pt-Einkristallen überein [148].

Neben der Adsorptionsgeometrie an den unterschiedlichen Oberflächenspezies müssen jedoch auch die Adsorptionswärmen der verschiedenen Edukte und Produkte betrachtet werden. So wurde für die Adsorptionswärme von Acrolein an Ag(110)  $59 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw. für die von Allylalkohol  $71 \text{ kJ mol}^{-1}$  berichtet [149]. Der hohe Wert für die Adsorptionswärme von Allylalkohol ist dabei konsistent mit den Resultaten von *Khanra et al.* [150]. Basierend auf Berechnungen über ein *Bond-order conservation-Morse potential*-Modell (BOC-MP) konnte gezeigt werden, dass die Desorption von Allylalkohol die höchste Aktivierungsbarriere bei der Acroleinhydrierung an Ag(111) aufweist [69].

Die Gruppe um *Loffreda* berichtete dies ebenfalls für die Acroleinhydrierung an Pt(111) [151]. Im Gegensatz zu dem Befund, dass die C=C-Bindung aktiver als die C=O-Gruppe sei, konnte mittels DFT-Berechnungen gezeigt werden, dass die Elementarschritte für die Hydrierung der C=O- im Vergleich zur C=C-Gruppe an Pt(111) begünstigt ablaufen. Als Aktivierungsbarrieren wurden  $\sim 2\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$  für eine H-Addition an O bzw.  $\sim 40\text{-}70 \text{ kJ mol}^{-1}$  für eine H-Addition an C der Carbonylgruppe bestimmt.<sup>11</sup> Für den Angriff des ersten adsorbierten Wasserstoffatoms wurde darüber hinaus ein neuer Mechanismus vorgeschlagen [151], der eine Kombination aus den beiden klassischen Mechanismen *Langmuir-Hinshelwood* (LH) und *Rideal-Eley* darstellt. Dabei wird das erste chemisorbierte H-Atom an den Sauerstoff der Carbonylgruppe addiert, die allerdings nicht direkt an die Pt-Oberfläche koordiniert ist; Acrolein ist hierbei nur

---

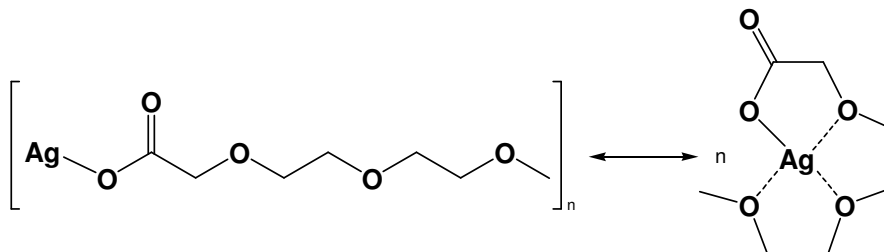
<sup>11</sup> Der angegebene Bereich für die Aktivierungsbarrieren ist abhängig von der Position, an welche das zweite Wasserstoffatom an die halb-hydrierte Zwischenstufe (Hydroxyallyl) addiert wird.

über die C=C-Bindung adsorbiert. Dagegen verläuft die Hydrierung der C=C-Bindung immer über einen LH-Mechanismus, d. h. beide Reaktanden, Wasserstoff und Acrolein, sind direkt mit der Pt-Oberfläche verbunden (Aktivierungsbarriere für H-Addition an C=C:  $\sim 79\text{--}82\text{ kJ mol}^{-1}$ ) [151]. Obwohl nun die Bildung von Allylalkohol auf der Oberfläche bevorzugt abläuft, ist die Barriere für die Desorption um  $\sim 80\text{ kJ mol}^{-1}$  höher als die des gesättigten Aldehyds (Propanal). Infolgedessen ist die Pt(111)-Oberfläche nicht selektiv für die Bildung von Allylalkohol [151], da die Selektivität durch den Desorptionsschritt kontrolliert wird. Die Desorptionsvorgänge können somit ebenfalls, neben den bereits unter Kapitel 2.3 aufgeführten Einflussfaktoren, die erreichbaren Selektivitäten in der Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde maßgeblich bestimmen.

Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Arbeiten mit Ag [150] und Pt [151] wurde kürzlich über DFT-Berechnungen von *Rösch et al.* [152] ermittelt, dass sowohl die Desorption von Propanal als auch von Allylalkohol an Ag(110) und Ag(111) mit *subsurface O* ( $O_{\text{sub}}/\text{Ag}(111)$ ) relativ einfach vonstatten geht und nur geringe Aktivierungsbarrieren zu überwinden sind. An Ag(110) wurden dabei für beide Moleküle  $\sim 20\text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet, während an  $O_{\text{sub}}/\text{Ag}(111)$  für Allylalkohol und Propanal 20 bzw.  $13\text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt wurden [152]. Bei gängigen Reaktionsbedingungen (z. B. 523 K) sollte somit die Desorption der Produkte von der Silberoberfläche nicht der limitierende Faktor für die Bildung des ungesättigten Alkohols sein. Darüber hinaus konnten durch die Berechnung der Aktivierungsenergien aller essentiellen Elementarschritte die experimentell beobachteten Selektivitäten zu Allylalkohol ( $S_{\text{max}} \sim 50\%$ ) in der Hydrierung von Acrolein an Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren [81] rationalisiert werden. Im Falle von  $O_{\text{sub}}/\text{Ag}(111)$  waren für die Hydrierung der C=O-Gruppe die Energiebarrieren für die erste und zweite H-Addition mit 90 und  $103\text{ kJ mol}^{-1}$  geringer als die für den Angriff an der C=C-Bindung mit 128 und  $90\text{ kJ mol}^{-1}$  [152]. An Ag(110) dominiert dagegen die Hydrierung der C=C-Bindung, da im Vergleich aller möglichen halbhydrierten Zwischenstufen die erste H-Addition, die zusätzlich zum stabilsten Intermediat 1-Formylethyl führt, die geringste Aktivierungsbarriere ( $36\text{ kJ mol}^{-1}$ ) aufweist.

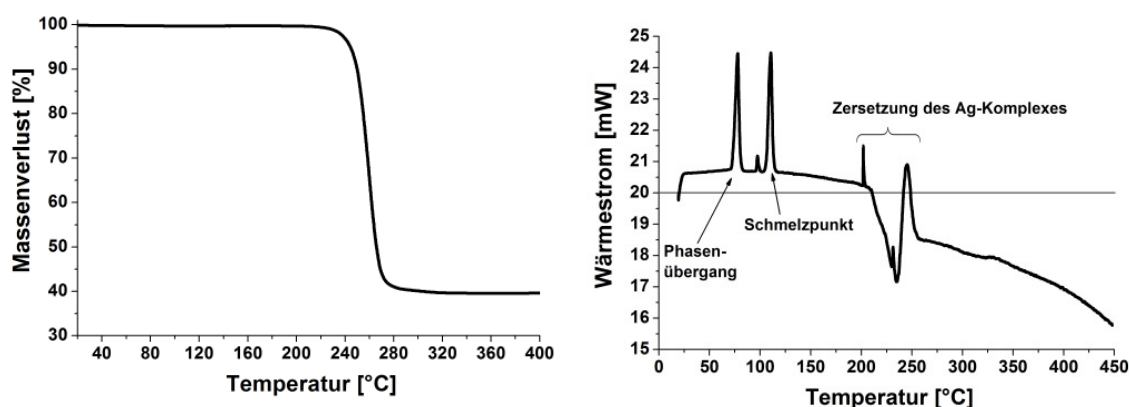
### 5.1.7 Silbercarboxylat als Precursor für Ag-Katalysatoren

Bei dem Silbercarboxylat handelt es sich um Silber(I)-2-[2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy]acetate [ $\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}$ ] (s. Abbildung 47) [153].



**Abbildung 47:** Strukturen von  $[\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}]$  in festem Zustand (links) und in Lösung (rechts).

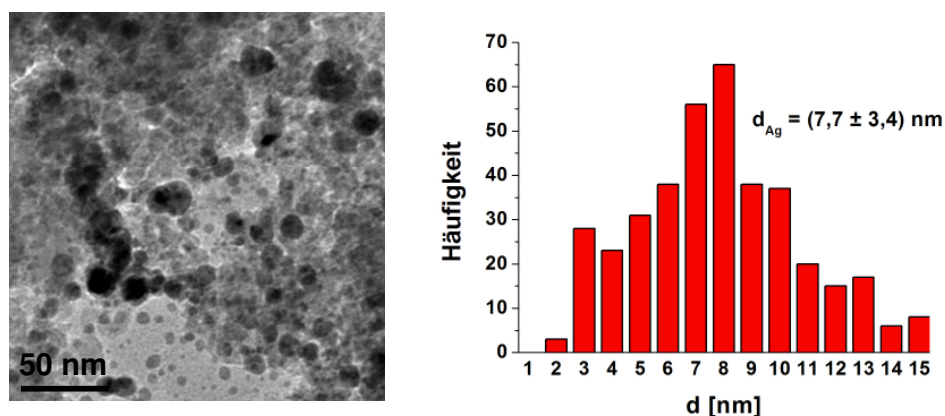
Der Vorteil dieser Verbindung gegenüber anderen Silbersalzen, wie z. B. Ag-Lactat, ist die deutlich bessere Löslichkeit in Wasser. Somit kann bei einer Synthese via *incipient wetness* in einem Schritt eine höhere Metallbeladung realisiert werden, da die gelöste Menge an Precursor durch das Porenvolumen des Trägermaterials vorgegeben ist. Darüber hinaus ist das Ag-Carboxylat im Vergleich zu  $\text{AgNO}_3$  auch in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder THF löslich und daher ist ebenso eine wasserfreie Syntheseroute möglich. Der Komplex ist stabil gegenüber Luft und/oder Feuchtigkeit und daher leicht und sicher zu handhaben. Die Verbindung zersetzt sich ab ca. 250 °C und folglich können die organischen Reste durch entsprechende Temperaturvorbehandlung entfernt werden (s. Abbildung 48).



**Abbildung 48:** TG (links) und DSC (rechts) von  $[\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}]$  (Trägerstrom Stickstoff, Heizrate 8 K min<sup>-1</sup>) [153].



Abbildung 49 zeigt eine TEM-Übersichtsaufnahme und die ermittelte Partikelgrößenverteilung. Mit  $(7,7 \pm 3,4)$  nm sind die Partikel in vergleichbarer Größenordnung wie bei dem aus Ag-Lactat (Ag/SiO<sub>2</sub>-1,  $(6,6 \pm 3,2)$  nm) präparierten Katalysator (s. Abbildung 36).



**Abbildung 49:** TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Ag/SiO<sub>2</sub>-5.

Die katalytischen Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt [153]:

**Tabelle 7:** Ergebnisse für Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in der Citralhydrierung,  $T = 180$  °C,  $p(\text{H}_2) = 50$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1$  M, Lösungsmittel *n*-Hexan.

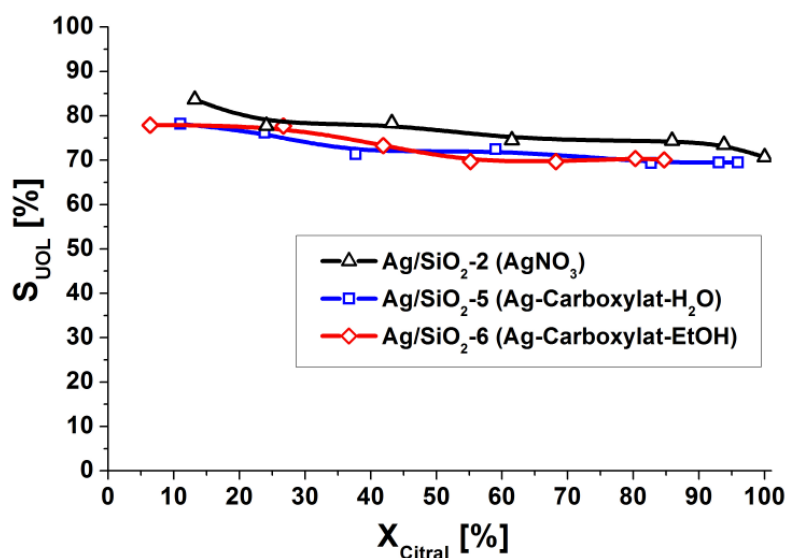
code (Precursor)	Aktivität <sup>[a]</sup> [10 <sup>-3</sup> mol g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	S <sup>50</sup> [%] <sup>[b]</sup>			
		UOL	CAL	COL	Andere <sup>[c]</sup>
Ag/SiO <sub>2</sub> -2 (AgNO <sub>3</sub> )	57	77	9	1	13
Ag/SiO <sub>2</sub> -5 (Ag-Carboxylat-Wasser)	27	72	12	1	15
Ag/SiO <sub>2</sub> -6 (Ag-Carboxylat-EtOH)	60	71	13	1	15

<sup>[a]</sup> Aktivität wurde nach 15 min Reaktionszeit bestimmt, <sup>[b]</sup> S<sup>50</sup> = Selektivität bei 50% Umsatz,

<sup>[c]</sup> Summe andere Produkte (Isopulegol und nicht identifizierte Produkte).

Ag/SiO<sub>2</sub>-2 (aus AgNO<sub>3</sub>) erreicht nach 7 h vollständigen Umsatz (s. Abbildung 50), während nach der gleichen Zeit die Silbercarboxylat-basierenden

Katalysatoren (Ag/SiO<sub>2</sub>-5 mit Wasser und Ag/SiO<sub>2</sub>-6 mit Ethanol als Lösungsmittel für *incipient wetness*) etwas geringere Umsätze aufweisen (93% bzw. 85%). Die Hauptprodukte sind über den ganzen Umsatzbereich Geraniol und Nerol mit mehr als 70% (s. Abbildung 50).



**Abbildung 50:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in *n*-Hexan,  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

Vergleicht man die Selektivitätsverläufe der Katalysatoren in Abhängigkeit der Silberprecursoren, so gibt es kaum einen Unterschied, auch wenn der AgNO<sub>3</sub>-basierende Katalysator eine etwas höhere Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen aufzeigt ( $S_{\text{UOL,max}} = 84\%$  bei  $X_{\text{Citral}} = 13\%$ , s. Abbildung 50). Bei 50% des Citralumsatzes beträgt  $S_{\text{UOL}} = 77\%$  für Ag/SiO<sub>2</sub>-2, 72% für Ag/SiO<sub>2</sub>-5 und 71% für Ag/SiO<sub>2</sub>-6. Der Grund für die etwas geringeren Selektivitäten der Ag-Carboxylat-Katalysatoren wurde möglicherweise durch verbliebene Rückstände des Precursors aus der Formierung der Katalysatoren verursacht. Weitere Reaktionsprodukte sind, wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten, Citronellal, Citronellol und einige nicht identifizierte Produkte. Betrachtet man die Aktivitäten (nach 15 Minuten Reaktionszeit) der Katalysatoren, so zeigen sich für Ag/SiO<sub>2</sub>-2 und Ag/SiO<sub>2</sub>-6 nahezu gleiche Werte (57 bzw. 60 mol g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, s. Tabelle 7) auf, während Ag/SiO<sub>2</sub>-5 nur halb so aktiv ist (27 mol g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), jedoch einen höheren Endumsatz als Ag/SiO<sub>2</sub>-6 erreicht [153].

Nach den Selektivitäts-Umsatz-Verläufen in Abbildung 50 erscheint die Reaktion als strukturinsensitiv, was im Einklang mit den Ergebnissen zur Crotonaldehydhydrierung mit Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ist [37a]. Allerdings muss beachtet werden, dass eine mögliche Struktursensitivität eines spezifischen Katalysatorsystems nur in einem kleinen Bereich von Partikelgrößen auftreten kann, wie bereits für Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in der Hydrierung von Crotonaldehyd gezeigt wurde [37a]. Wie dort beschrieben, muss eine solche Schlussfolgerung durch Testung von Katalysatoren mit höherer Dispersität bzw. geringerer Ag-Partikelgröße ( $d_{\text{Ag}} < 3 \text{ nm}$ ) überprüft werden. Dies konnte durch den deutlichen Anstieg der Selektivität zu Crotylalkohol bestätigt werden (von 28% zu 52%), wenn Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit 1,4 nm bzw. 2,8 nm eingesetzt wurden [37a].

## 5.2 Lösungsmittelleffekte in der Citralhydrierung

### 5.2.1 Voruntersuchungen mit Pd-, Rh-, Ru- und Ag-Katalysatoren

Vor den Experimenten im 300 mL-Rührautoklav wurde zunächst die Machbarkeit der Citralhydrierung in ionischen Flüssigkeiten in einer Multibatch-Versuchsreihe mit kommerziellen Katalysatoren (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Details unter 4.1.5) sowie Ag/SiO<sub>2</sub> getestet. Dazu wurden jeweils Versuche mit *n*-Hexan und verschiedenen ionischen Flüssigkeiten durchgeführt.

**Tabelle 8: Ergebnisse für Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren ( $w_{Pd,Rh} = 5 \text{ Ma.-%}$ ) und Ag/SiO<sub>2</sub> ( $w_{Ag} = 9 \text{ Ma.-%}$ ) in der Multibatch-Anlage,  $p(H_2) = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 50 \text{ mg}$ ,  $t = 260 \text{ min}$ ; Pd, Rh:  $T = 65 \text{ °C}$ , Ag:  $T = 180 \text{ °C}$ .**

Katalysator	$X_{\text{Citral, } n\text{-Hexan}}^{[a]} \text{ [%]}$	$X_{\text{Citral, [C4mim][NTf2]}}^{[b]} \text{ [%]}$
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	92
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	39
Ag/SiO <sub>2</sub>	80	n. b. <sup>[c]</sup>

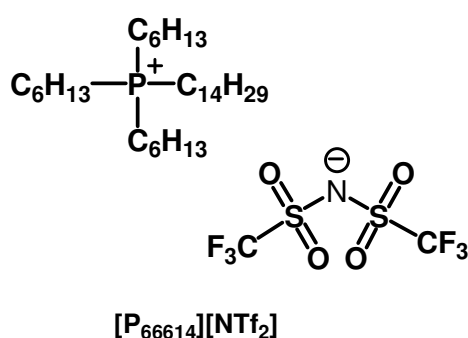
<sup>[a]</sup> Versuche mit *n*-Hexan:  $c_{\text{Citral},0} = 1,1 \text{ M}$ , <sup>[b]</sup> Versuche mit [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]: 8 mL + 2 mL einer Lösung aus Citral und *n*-Tetradecan (2 : 1 v/v), <sup>[c]</sup> n. b. = nicht bestimmbar; Reaktionstemperatur von 180 °C führte zur (teilweisen) Zersetzung der IL.

In der Literatur wurde bisher nicht über solche hohen Temperaturen (140-180 °C), wie sie bei den Versuchen mit Silberkatalysatoren benötigt werden, berichtet. Die Ergebnisse zeigen, dass bei 180 °C keine Auswertung der Chromatogramme möglich war, da keine bekannten Verbindungen detektiert werden konnten und daher davon ausgegangen wird, dass sich die ionische Flüssigkeit zum Teil zersetzte. Bei niedrigeren Temperaturen (Versuche mit Palladium und Rhodium) hingegen konnten Umsätze bestimmt werden. Allerdings zeigte sich, dass der Einsatz des internen Katalysestandards *n*-Tetradecan im Falle von ionischen Flüssigkeiten nicht den gewünschten Effekt erzielt, da es sich nicht in der ionischen Flüssigkeit löst und als zweite Phase vorliegt. Für die folgenden Versuche mit ionischer Flüssigkeit sollte daher auf

den Standard verzichtet werden, was eine etwas höhere Konzentration an Citral (1,2 M) zur Folge hat. Die Auswertung der Experimente mit ionischen Flüssigkeiten erfolgte wie unter 4.2.4.1 beschrieben.

Für die Versuche im 300 mL-Batch-Reaktor wurde dann erneut Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie zusätzlich Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pd/C getestet. Der Grund für den Wechsel des Trägermaterials bei Palladium war, dass nun neben verschiedenen Metallen ebenfalls unterschiedliche Trägermaterialien zum Einsatz kommen sollten. Da ionische Flüssigkeiten häufig Fluor enthalten (Anionen) und bei Zersetzungen potenziell Fluorwasserstoff entstehen kann, ist der Kohleträger darüber hinaus beständiger als z. B. Siliciumdioxid.

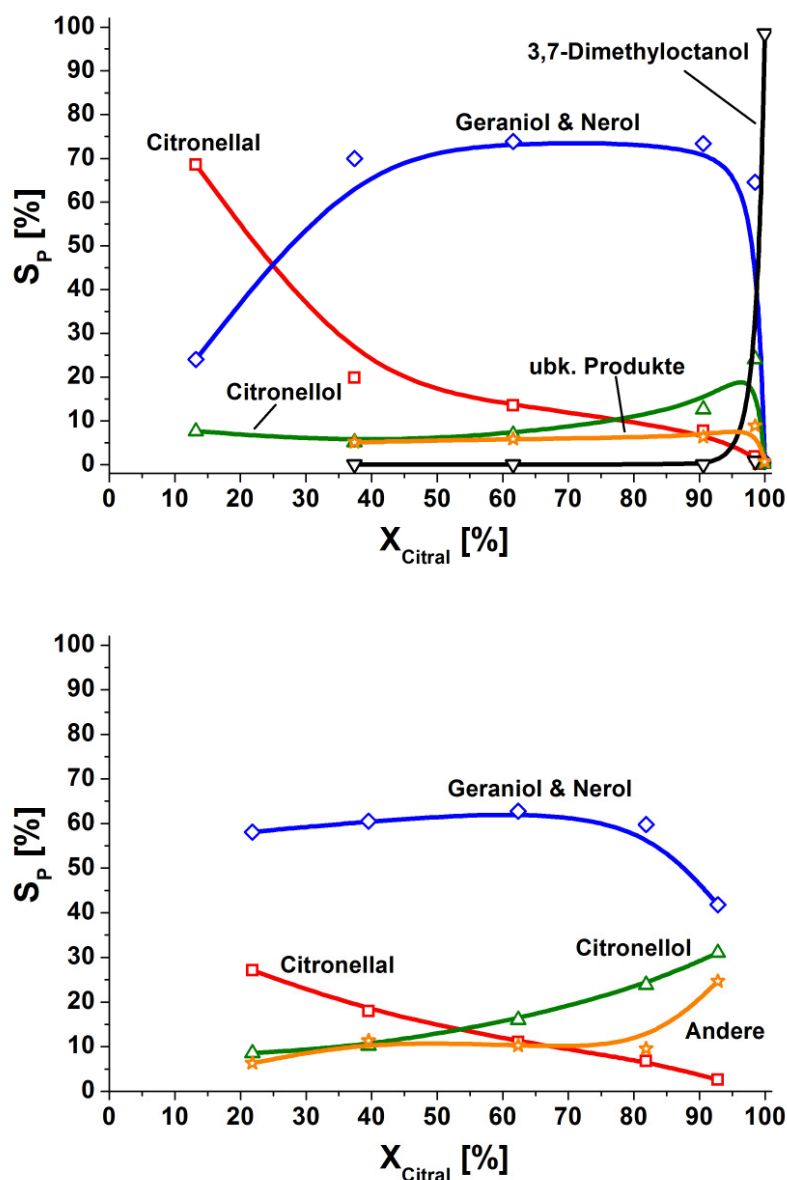
Bei dem Ru-Katalysator kam mit [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>] (s. Abbildung 51) erstmalig eine IL mit einem Phosphoniumkation zum Einsatz.



**Abbildung 51: Struktur von Trihexyltetradecylphosphonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid.**

In Abbildung 52 (oben) lässt sich das Profil von Parallel- und Folgereaktion erkennen. Bei dem Versuch in *n*-Hexan setzt ab einem Umsatz von 90% die Folgehydrierung von Geraniol/Nerol zu Citronellol ein, das vorher bereits durch die Hydrierung von Citronellal entstanden ist. Nachdem beide primären Hydrierprodukte verbraucht wurden, wird Citronellol zum vollständig gesättigten Alkohol 3,7-Dimethyloctanol hydriert, der am Ende der Reaktion mit einer Selektivität > 90% vorliegt. Der Verlauf der Kurven ist bei beiden Versuchen über einen weiten Umsatzbereich nahezu identisch, auch wenn die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen bei dem Versuch mit ionischer Flüssigkeit um etwa zehn Prozentpunkte niedriger liegt, als beim Einsatz von *n*-Hexan ( $S_{UOL, n\text{-Hexan}} \sim 70\%$

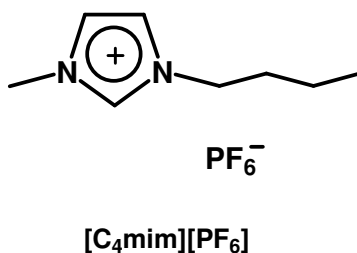
bzw.  $S_{UOL,IL} \sim 60\%$ , s. Abbildung 52). Die Folgehydrierung der ungesättigten Alkohole zu Citronellol ist ebenfalls deutlich zu erkennen, allerdings wird noch kein 3,7-Dimethyloctanol gebildet.



**Abbildung 52:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für  $Ru/Al_2O_3$  in *n*-Hexan (oben) und  $[P_{66614}][NTf_2]$  (unten),  $T = 140\text{ °C}$ ,  $p(H_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 1,0\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 1,1\text{ (n-Hexan)}$  und  $1,2\text{ M (IL)}$ ,  $t = 260\text{ min}$ .

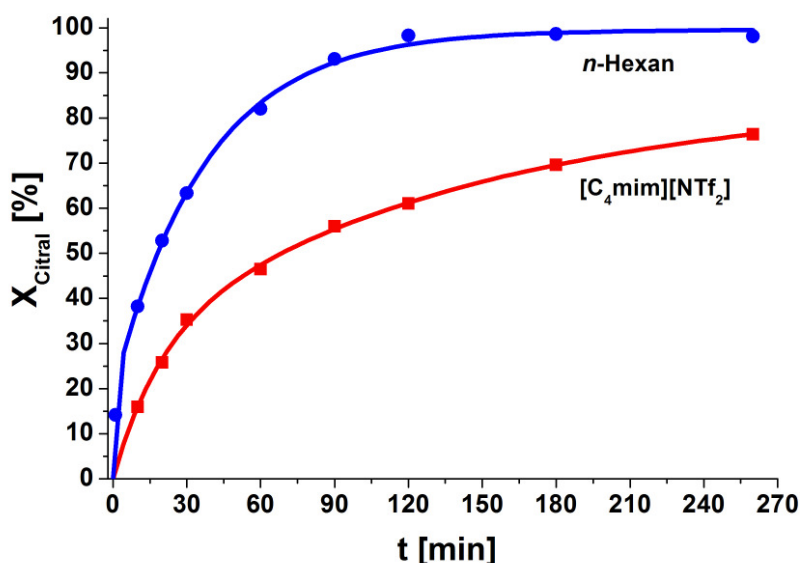
Bei gleichen Reaktionsbedingungen wurde als weitere ionische Flüssigkeit  $[C_4mim][PF_6]$  (s. Abbildung 53) eingesetzt. Nach 30 min Reaktionszeit wurde ein schlagartiger Temperaturanstieg (um  $\sim 40\text{ K}$  in 2-3 min) auf  $180\text{ °C}$  verzeichnet.

Die Reaktion wurde jedoch durch Gegenkühlung innerhalb kurzer Zeit auf Reaktionstemperatur zurückgebracht. Allerdings konnten ab diesem Zeitpunkt weder Produkte noch das Edukt Citral aus den Proben extrahiert werden. Nach Beenden der Reaktion war die ionische Flüssigkeit sehr dickflüssig und bräunlich verfärbt, und es wird daher davon ausgegangen, dass sich die IL zersetzt und möglicherweise noch mit dem Katalysator reagiert hat. Obwohl die ionische Flüssigkeit deutlich höhere Temperaturbelastungen als Reinkomponente aufweist (Zersetzungstemperatur > 300 °C, Herstellerangabe), ist dies wohl nicht zwangsläufig der Fall beim Einsatz in chemischen Reaktionen und unter Zusatz von Katalysatoren. Dies verdeutlicht, dass – trotz des vernachlässigbar geringen Dampfdrucks von ILs – bei diesen „Green Solvents“ Sicherheitsaspekte ebenso eine wichtige Rolle spielen, wie beim Einsatz von organischen Lösungsmitteln.



**Abbildung 53: Struktur von 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat.**

Die Verwendung von Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte erneut, dass die ionische Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] keinen Einfluss auf die Selektivität, aber auf die Aktivität der Reaktion ausübt (s. Abbildung 54). Der Grund dafür ist wahrscheinlich die geringere Wasserstofflöslichkeit und die deutlich höhere Viskosität der IL im Vergleich zu *n*-Hexan, was möglicherweise zu einer Stofftransportlimitierung führte [46]. Die Selektivität zu Citronellal ist in beiden Lösungsmitteln sehr hoch und unterscheidet sich nur um ca. 3-4%, was ein Vergleich von S<sub>CAL</sub> bei 30% und 70% Umsatz zeigen (s. Tabelle 9). Im Gegensatz dazu konnten *Hardacre et al.* [133] bei der Pd-katalysierten Zimtaldehyd- bzw. Citralhydrierung in ionischen Flüssigkeiten (u. a. auch in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) eine erhöhte Selektivität zu den gesättigten Aldehyden Hydrozimtaldehyd (3-Phenylpropionaldehyd) bzw. Citronellal feststellen; die Aktivität war im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln (z. B. Toluol) ebenfalls geringer.



**Abbildung 54:** Umsatz-Zeit-Verlauf für  $Rh/Al_2O_3$  in  $n$ -Hexan und  $[C_4mim][NTf_2]$ ,  $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(H_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 1,0\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 1,1$  ( $n$ -Hexan) und  $1,2\text{ M (IL)}$ .

**Tabelle 9:** Selektivität zu Citronellal bei einem Citralumsatz von 30% und 70% für  $Rh/Al_2O_3$  in  $n$ -Hexan und  $[C_4mim][NTf_2]$ ,  $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(H_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 1,0\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 1,1$  und  $1,2\text{ M}$ .

Lösungsmittel	$S_{CAL}^{30}\text{ [%]}$	$S_{CAL}^{70}\text{ [%]}$
$n$ -Hexan	96	93
$[C_4mim][NTf_2]$	91	89

Für die ersten Versuche mit einem  $Pd/C$ -Katalysator (10 Ma.-%  $Pd$ ) wurden zunächst die ionische Flüssigkeit  $[C_4mim][NTf_2]$  und erneut  $[C_4mim][PF_6]$  eingesetzt, da die Reaktionstemperatur mit  $50\text{ }^\circ\text{C}$  deutlich niedriger als bei den  $Ru$ -Versuchen war. In  $n$ -Hexan konnte dabei nach zwei Stunden fast vollständiger Umsatz erreicht werden, wogegen in den ionischen Flüssigkeiten ein um ca. 30-40% geringerer Umsatz erzielt wurde. Für die einzelnen Versuche wurden Anfangsaktivitäten (in  $\text{mol g}_{Kat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten berechnet (s. Tabelle 10). Der Wert von  $n$ -Hexan ist dabei dreimal bzw. der von  $[C_4mim][NTf_2]$  annähernd zweimal so hoch wie der von  $[C_4mim][PF_6]$ .



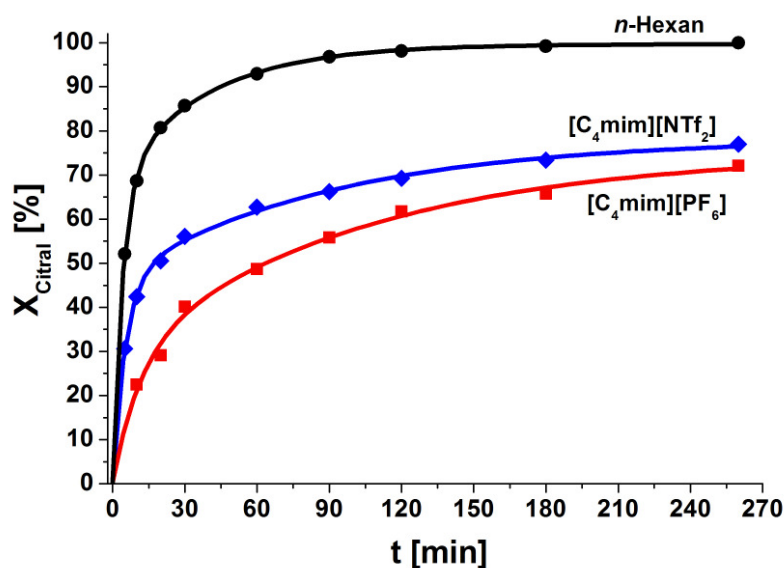


Abbildung 55: Umsatz-Zeit-Verlauf für Pd/C (Charge 1) in n-Hexan, [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] und [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>],  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ und }1,2\text{ M}$ .

Tabelle 10: Aktivitäten von Pd/C (Charge 1) in n-Hexan und ionischen Flüssigkeiten,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ und }1,2\text{ M}$ .

Lösungsmittel	Aktivität <sup>[a]</sup>
	[mol g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
n-Hexan	2,4
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1,5
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	0,8

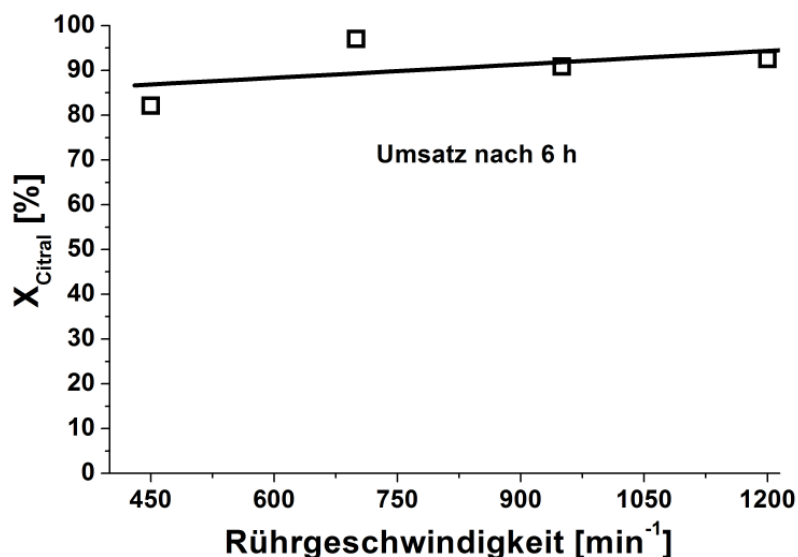
<sup>[a]</sup> Aktivität wurde nach 10 min Reaktionszeit bestimmt.

## 5.2.2 Silber als Aktivkomponente

### 5.2.2.1 Stofftransporteinflüsse in n-Hexan

Bevor die verschiedenen Lösungsmittel mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften eingesetzt und deren Effekte auf die katalytische Performance betrachtet wurden, erfolgten vorab Versuche, um Selektivitätseinflüsse durch Stofftransportphänomene ausschließen zu können. Dazu wurde mit einem Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysator der Einfluss der Rührgeschwindigkeit untersucht. Oberhalb

von  $700 \text{ min}^{-1}$  war keine weitere Umsatzsteigerung festzustellen; die Versuche wurden dennoch bei  $1200 \text{ min}^{-1}$  durchgeführt.



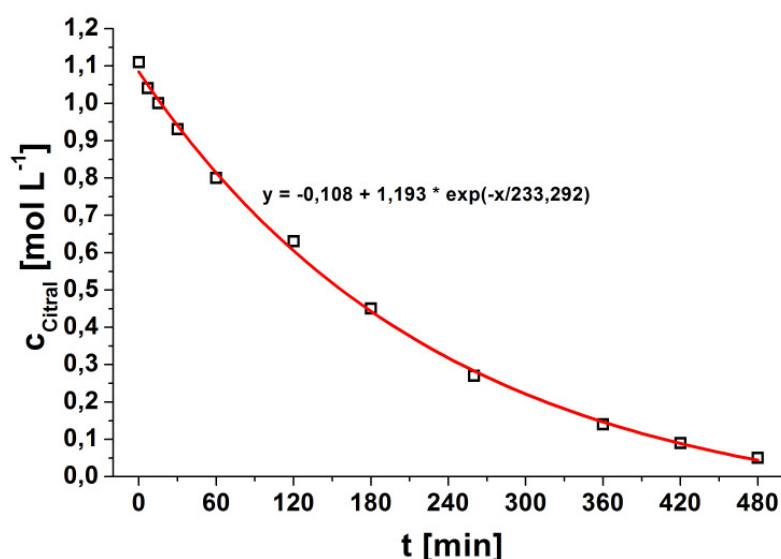
**Abbildung 56:** Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Umsatz,  $T = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1 \text{ M}$ .

Durch die Rührerdrehzahl lassen sich allerdings nur Limitierungen durch Filmdiffusion, d. h. die Diffusion der Edukte (Citral und/oder Wasserstoff) aus dem Bulk der Reaktionslösung zur Katalysatoroberfläche, untersuchen. Aus diesem Grund muss neben der Filmdiffusion ebenfalls das Vorliegen von Diffusionslimitierungen in dem Porengefüge des Katalysators berücksichtigt werden. Historisch wurde dazu die Korngröße des Katalysators verkleinert und der daraus resultierende Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt [154]. Eine weitere Methode zur Überprüfung von Stoff- und Wärmetransportlimitierungen ist der *Madon-Boudart-Test*, der auf das *Koros-Novak-Kriterium* aufbaut [155]. Dieses Kriterium beruht auf der Tatsache, dass in Abwesenheit von Stoff- und Wärmetransportlimitierungen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Anzahl an Aktivzentren eines Katalysators ist. Im Falle von geträgerten (porösen) Katalysatoren müssen nun für diesen Test jeweils zwei Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallbeladungen präpariert werden. Allerdings ist darauf zu achten, dass die Dispersität (Verhältnis der Anzahl an Oberflächenmetallatomen  $M_{\text{OF}}$  zur Gesamtzahl an Metallatomen  $M_{\text{total}}$ ) konstant

gehalten wird, sollte die Reaktion struktursensitiv sein [35]. Mit herkömmlichen Metallen wie Pt oder Pd können Chemisorptionsmethoden zur Bestimmung der Dispersität angewendet werden.

Eine Möglichkeit, die Synthese von zwei Katalysatoren mit unterschiedlichem Metallgehalt bei gleicher Dispersität zu umgehen, besteht in der Vermischung eines Teils des Katalysators mit einem inerten Trägermaterial [155]. Wichtig dabei ist, dass letzteres die gleichen Diffusionseigenschaften wie der Katalysator selbst aufweist. Auf diesem Weg lässt sich die Konzentration an Aktivzentren (im Porengefüge des Katalysators) pro Gramm eingesetztem Katalysator verringern, ohne dabei die Porendiffusionseigenschaften zu beeinflussen. Daher wurde ein Versuch mit Ag/SiO<sub>2</sub> (9 Ma.-% Ag) und anschließend mit einer physikalischen Mischung des gleichen Katalysators und dem verwendeten Trägermaterial SiO<sub>2</sub> durchgeführt ( $w_{\text{Kat}} : w_{\text{SiO}_2} = 1 : 1$ ).

Die Auswertung des *Madon-Boudart-Tests* erfolgt graphisch, indem man für mindestens zwei Wertepaare den natürlichen Logarithmus der Aktivität (Anfangsreaktionsgeschwindigkeit) gegen den der Oberflächenmetallatome  $M_{\text{OF}}$  aufträgt. Obgleich für Ag-Katalysatoren Methoden zur Untersuchung mittels Chemisorption beschrieben wurden, ist die Durchführung im Falle von Silber nicht trivial [156].

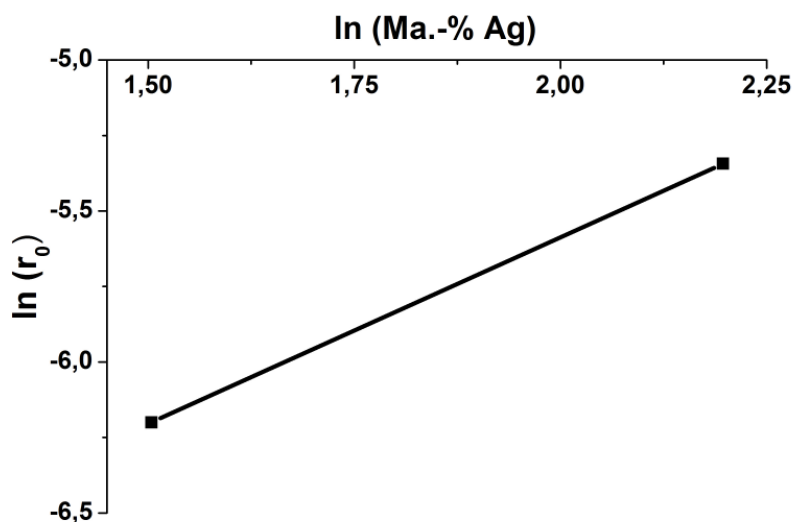


**Abbildung 57:** Konzentrations-Zeit-Verlauf für Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

Aus diesem Grund wurde hier ein In-In-Diagramm der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ( $r_0$ ) gegen die Metallbeladung (in Ma.-%) aufgetragen. Letztere kann entweder aus der Steigung einer Tangente an den zeitabhängigen Verlauf der Citralkonzentration zum Zeitpunkt  $t = 0$  oder durch eine Ausgleichskurve bzw. deren erster Ableitung erhalten werden (s. Abbildung 57). Durch Anwendung letzterer Methode wurden für die beiden Versuche die in Tabelle 11 aufgeführten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten von  $0,0048 \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$  für den „reinen“ Katalysator bzw.  $0,0020 \text{ mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$  für die Mischung von Katalysator und  $\text{SiO}_2$  ermittelt. Die In-In-Auftragung ist in Abbildung 58 dargestellt.

**Tabelle 11:** Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan,  $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$  bzw.  $0,25 \text{ g} + 0,25 \text{ g SiO}_2$ ,  $c_{\text{Citra},0} = 1,1 \text{ M}$ .

Beladung [Ma.-%]	$r_0$ [ $\text{mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ]
9	0,0048
4,5	0,0020



**Abbildung 58:** In-In-Auftragung von Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und Metallbeladung der Ag-Katalysatoren (Geradengleichung:  $y = 1,236x - 8058$ ).

Ist die Reaktion im kinetischen Regime, ergibt sich eine Steigung von Eins, während eine durch Porendiffusion kontrollierte Reaktion einen Wert von ca. 0,5 liefert [154]. Bei einer Steigung von Null liegt eine externe Diffusionslimitierung

(Filmdiffusion) vor. Zur Überprüfung von Wärmetransporteffekten muss der Test bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, allerdings sind Temperaturgradienten in der Flüssigphase weitaus weniger vorherrschend als bei Gasphasenprozessen, da sowohl die Wärmekapazität als auch die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten um gut eine Größenordnung höher sind als bei Gasen [35]. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass bei den durchgeführten Versuchen keine Temperaturgradienten vorliegen.

Aus der Auftragung in Abbildung 58 wird eine Steigung von 1,24 ermittelt, was für eine kinetisch kontrollierte Reaktion (in *n*-Hexan) spricht. Die Aktivitäten sind somit frei von Transporteinflüssen, so dass Selektivitäten bei gleichem Umsatzgrad verglichen werden können.

#### **5.2.2.2 Lösungsmittelvariation mit Ag/SiO<sub>2</sub>**

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses von Lösungsmitteln auf die Ag/SiO<sub>2</sub>-katalysierte Citralhydrierung wurden folgende organische Lösungsmittel ausgewählt: *n*-Hexan, Cyclohexan, *p*-Dioxan, Toluol, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, 1-Decanol, Isopropanol und Ethanol. Dazu wurde mit [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] außerdem eine ionische Flüssigkeit eingesetzt. Aus Tabelle 12 wird ersichtlich, dass sich die erhaltenen Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen in den verschiedenen Lösungsmitteln im Allgemeinen etwa im gleichen Bereich befinden, mit 88% als maximalen Wert in *n*-Hexan und 79% als Minimum in Ethylacetat (Eintrag 1 bzw. 5). Allerdings gibt es mit 70% (Ethanol, Eintrag 10) einen etwas geringeren und mit 26% einen im Vergleich zu den Versuchen mit organischen Lösungsmitteln stark abweichenden Wert für S<sub>UOL</sub> beim Einsatz der ionischen Flüssigkeit (Eintrag 8). Bei letzterem wird angenommen, dass die Reaktionsbedingungen, speziell die Temperatur von 160 °C, zu einer Zersetzung der ionischen Flüssigkeit und somit zu Nebenprodukten führt, die über den gesamten Reaktionsverlauf mit bis zu 60% dominieren. Aus diesem Grund wurden weitere ionische Flüssigkeiten (wie z. B. [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]) bei diesen Bedingungen und in Gegenwart von SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial aus sicherheitstechnischen Gründen nicht getestet, da schon bei dem weiter oben

beschriebenen Versuch mit Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 140 °C eine exotherme Neben- bzw. Zersetzungsreaktion beobachtet wurde (Temperaturanstieg um 40 °C). Mit [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] wurde allerdings ein weiterer Versuch bei einer Temperatur von 140 °C durchgeführt, bei dem nun erfolgreich Produkte extrahiert werden konnten.

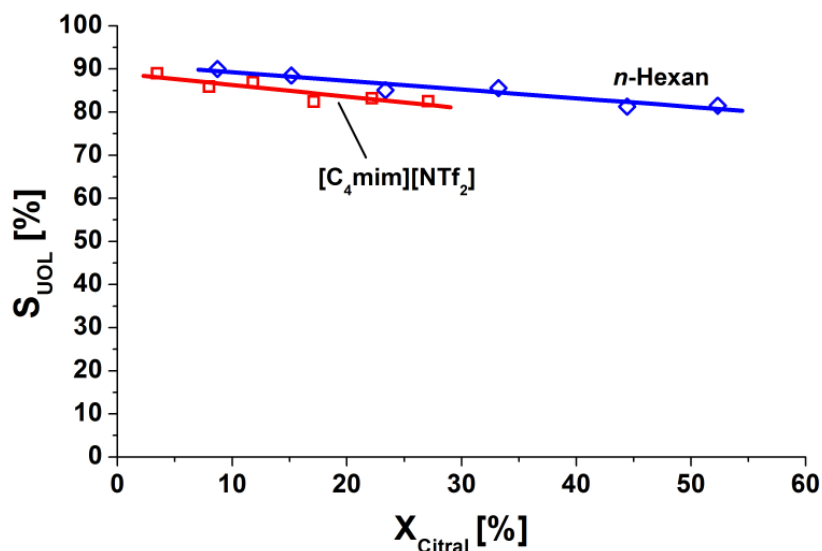
**Tabelle 12: Einfluss des Lösungsmittels auf Aktivität (Umsatz nach 1 h) und Selektivität (Vergleich bei  $X_{\text{Citral}} = 30\%$ ) von Ag/SiO<sub>2</sub>-3,  $T = 160$  °C,  $p(\text{H}_2) = 50$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1$  M (in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] 1,2 M).**

#	Lösungsmittel	$X_{\text{Citral}, 1 \text{ h}}$ [%]	$S_{\text{UOL}}^{30}$ [%]
1	<i>n</i> -Hexan	48	88
2	Cyclohexan	32	84
3	<i>p</i> -Dioxan	31	83
4	Toluol	15	82
5	Ethylacetat	7	79
6	THF	24	83
7	1-Decanol	35	80
8	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	10	26
9	Isopropanol	42	85
10	Ethanol	10	70

In Abbildung 59 werden erneut nur die Selektivitäts-verläufe der ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol der Versuche in *n*-Hexan und der ionischen Flüssigkeit verglichen. Die Kurven für  $S_{\text{UOL}}$  liegen in der gleichen Größenordnung, jedoch ist der Umsatz beim Einsatz der ionischen Flüssigkeit nach gleicher Versuchsdauer nur etwa halb so groß ( $X_{\text{Citral}} = 52\%$  in *n*-Hexan bzw. 27% in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]).

Anders ist die Lage bei der Verwendung von Ethanol. Bereits in der Aufheizphase des Reaktors bildet sich das Diethylacetal des Citrals (*cis*- bzw. *trans*-1,1-Diethoxy-3,7-dimethylocta-2,6-dien, s. Abbildung 60 unten), was durch eine Referenzsubstanz eindeutig nachgewiesen werden konnte. Aus Gründen der Übersicht ist in der Auftragung der Selektivität gegen den Umsatz nur

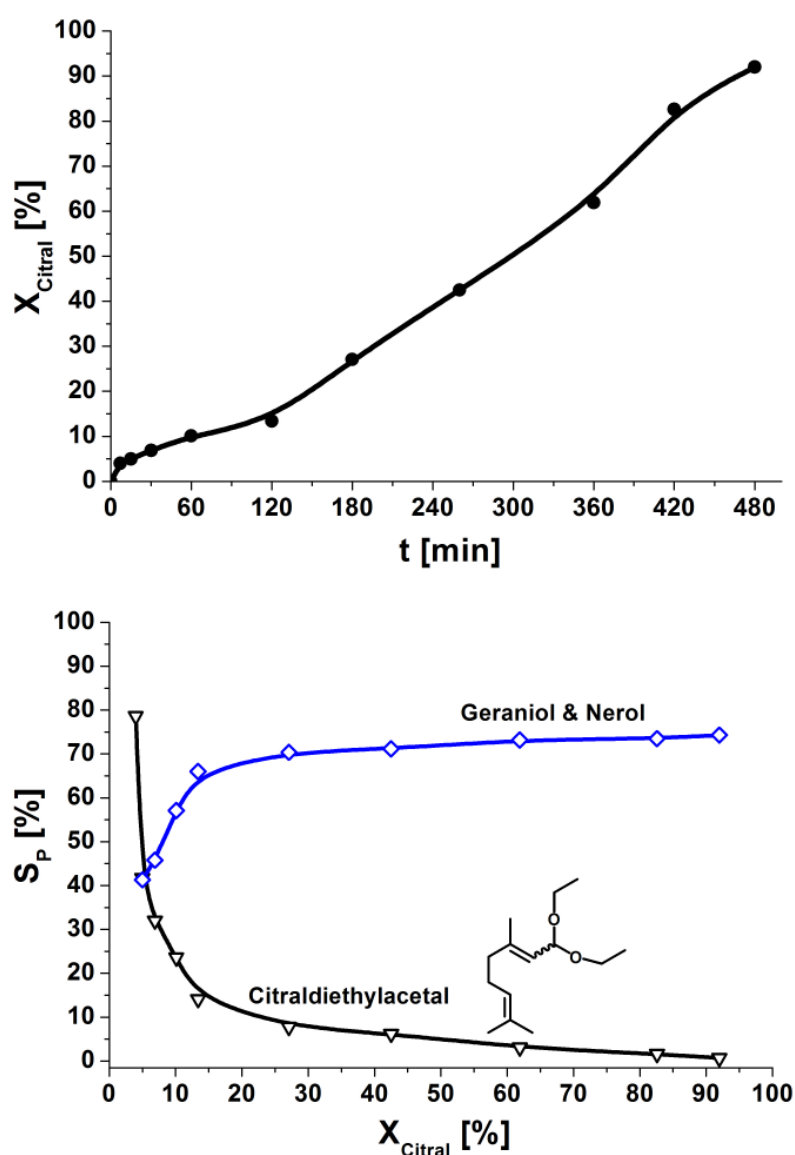
Geraniol/Nerol und Citraldiethylacetal gezeigt, parallel entstehen Citronellal und Citronellol (s. Tabelle A39 bzw. Tabelle A40, S. 216).



**Abbildung 59:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für  $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-1}$  in *n*-Hexan und  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ,  $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,0\text{ M}$ ,  $t = 260\text{ min}$ .

Bei Umsätzen  $< 5\%$  stellen die Acetalisomere noch die Hauptprodukte dar, was sich dann durch die einsetzende Hydrierung nach Beaufschlagung mit Wasserstoff zugunsten der ungesättigten Alkohole ändert. Mit zunehmender Reaktionszeit und steigendem Umsatz nimmt der Anteil an Citraldiethylacetal immer mehr ab und konnte nach acht Stunden nicht mehr detektiert werden. Dabei scheint das Acetal die Umsetzung von Citral zu den Hydrierprodukten zunächst zu hemmen, da nach einer Stunde nur 10% Umsatz erreicht wurden, während beispielsweise in Isopropanol oder *n*-Hexan bereits Umsätze von 42% bzw. 48% zu verzeichnen waren (s. Tabelle 12, Eintrag 1 und 9). In der Reihe der Lösungsmitteln ist dies zusammen mit Ethylacetat und  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  der geringste Wert (s. Tabelle 12, Eintrag 5, 8 und 10). Allerdings nimmt die Steigung der Umsatzkurve im Umsatz-Zeit-Verlauf (s. Abbildung 60 oben) nach zwei Stunden Reaktionszeit (ab  $X_{\text{Citral}} \sim 15\%$ ) zu; die Konzentration an Citraldiethylacetal ist hier bereits deutlich geringer. Nach dieser Zeit waren beim Einsatz von Isopropanol beispielsweise bereits mehr als 60% Citral umgesetzt ( $X_{\text{Citral}, 2\text{ h}} = 64\%$ , s. Tabelle A37, S. 215). *Aramendia et al.* stellten bei der Pd-

katalysierten Citralhydrierung mit verschiedenen Lösungsmitteln ebenfalls eine geringere Reduktionsrate fest, wenn Methanol als Lösungsmittel fungierte und dabei Acetale (Citronellalacetal, s. Abbildung 7, S. 11) gebildet wurden [17]. Der Effekt wurde von den Autoren durch eine Blockierung der katalytisch aktiven Zentren durch die Acetale gedeutet. In Arbeiten über die Hydrierung von Crotonaldehyd [36b] und Citral [57a] mit Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurde berichtet, dass mit Ethanol im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln (z. B. Alkane) höhere Aktivitäten gefunden wurden.



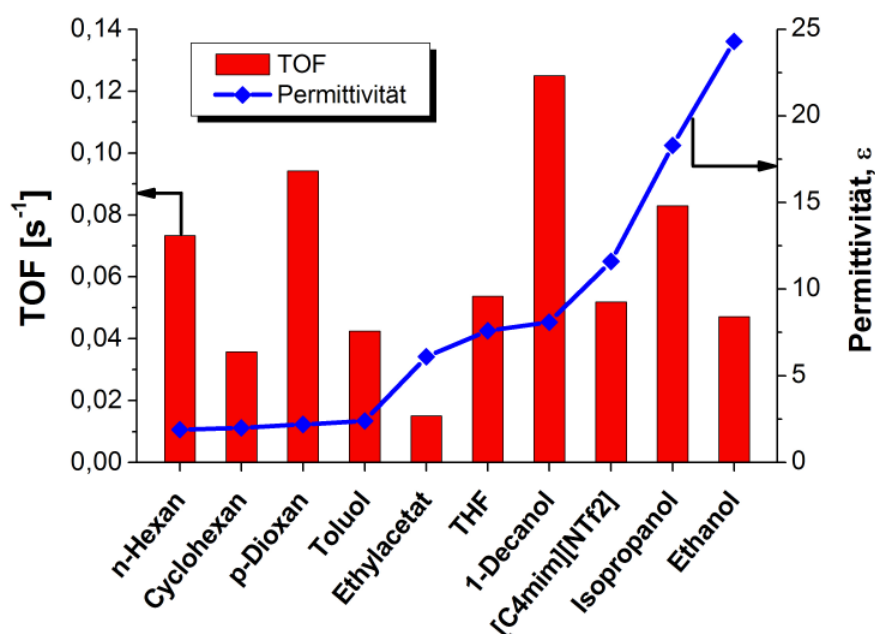
**Abbildung 60:** Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in Ethanol, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.



*Vannice et al.* fanden dabei für verschiedene organische Lösungsmittel (s. Kapitel 2.3.7, S. 24) folgenden Aktivitätstrend (bzgl. *Turnover number*): Alkohole > Dioxan > THF > Alkane [57a]. Die Autoren folgerten, dass die Alkohole bei der Flüssigphasenhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden für eine „sauberere“ Katalysatoroberfläche verantwortlich erscheinen und daher höhere Aktivitäten bzw. Endumsätze erreichbar seien. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit konnte allerdings keine Acetalbildung (von Citral bzw. Citronellal und Ethanol) beobachtet werden. Bei der Citralhydrierung mit verschiedenen Metallkolloiden (Ag, Co, Pt, Ru) in alkoholischen Lösungsmitteln (z. B. Ethanol, Isopropanol und 1-Butanol) wurde hingegen ebenfalls über die Bildung von Acetalen berichtet [73]. Obwohl mit Ethanol die Selektivität zu den Acetalen im Vergleich zu sterisch anspruchsvolleren Alkoholen am höchsten war, wurden indes mit allen Katalysatoren auch die höchsten Umsätze in Ethanol erzielt. Zusätzlich wurde mit steigender Polarität des Lösungsmittels eine höhere Selektivität bezüglich der C=O-Hydrierung festgestellt [73]. Die Befunde zur Acetalisierung decken sich mit den Ergebnissen in Tabelle 12, da mit Isopropanol als Lösungsmittel keine Acetale detektiert wurden, währenddessen sie in Ethanol nachgewiesen werden konnten. Eine Abhängigkeit der Produktselektivität von der Polarität des Lösungsmittels konnte dagegen nicht festgestellt werden, was im Folgenden näher erläutert wird.

Die elektronischen Eigenschaften einer Verbindung werden herkömmlich durch ihre Permittivität oder ihr permanentes Dipolmoment ausgedrückt, worüber sich z. B. Lösungsmittel als polar oder unpolar charakterisieren lassen [57a,157]. Durch eine Auftragung der Aktivität (z. B. TOF), die bei den Versuchen in den jeweiligen Lösungsmitteln erzielt wurde, gegen die Permittivität  $\epsilon$  oder das Dipolmoment  $\mu$ , lassen sich gegebenenfalls mögliche Korrelationen erkennen. Die Berechnung der initialen TOFs erfolgte nach einem Zwiebelschalenmodell [158] über den mittleren Partikeldurchmesser (TEM), den Umsätzen nach einer Reaktionszeit von 15 min und der Gitterkonstante von Ag [159] (Details zur Berechnung s. Kapitel 8.2 ab S. 183). Die Permittivitäten für die organischen Lösungsmittel lassen sich z. B. unter [160a] und die für ionische Flüssigkeiten unter [160b] finden; für die Dipolmomente wurden Angaben aus [161] verwendet.

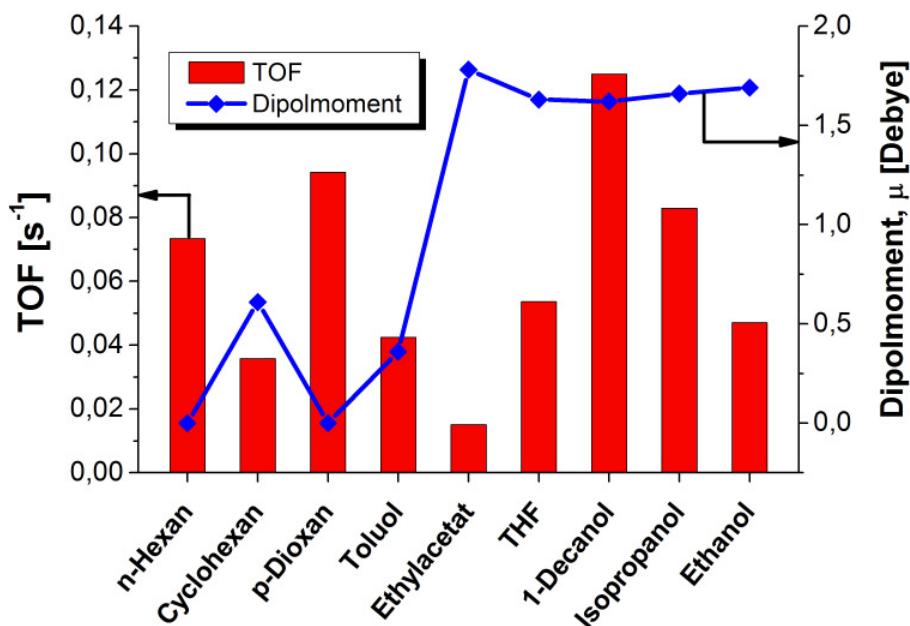
In Abbildung 61 sind die Lösungsmittel nach steigender Permittivität angeordnet, was ebenfalls für Abbildung 62 beibehalten wird. Aus Abbildung 61 ist ersichtlich, dass die Permittivität bzw. Polarität eines Lösungsmittels einen starken Einfluss auf die Aktivität ausübt. Allerdings lässt sich dabei kein Trend erkennen, da die höchsten TOFs in *p*-Dioxan ( $0,094 \text{ s}^{-1}$ ,  $\epsilon = 2,2$ ), 1-Decanol ( $0,125 \text{ s}^{-1}$ ,  $\epsilon = 8,1$ ) und Isopropanol ( $0,083 \text{ s}^{-1}$ ,  $\epsilon = 18,3$ ) erzielt wurden, also mit Lösungsmitteln mit stark variierender Permittivität aus allen Bereichen der Skala.



**Abbildung 61:** Initiale TOF (nach 15 min) der Citralhydrierung in Abhängigkeit von der Permittivität der Lösungsmittel,  $T = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1 \text{ M}$  (in  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$   $1,2 \text{ M}$ ).

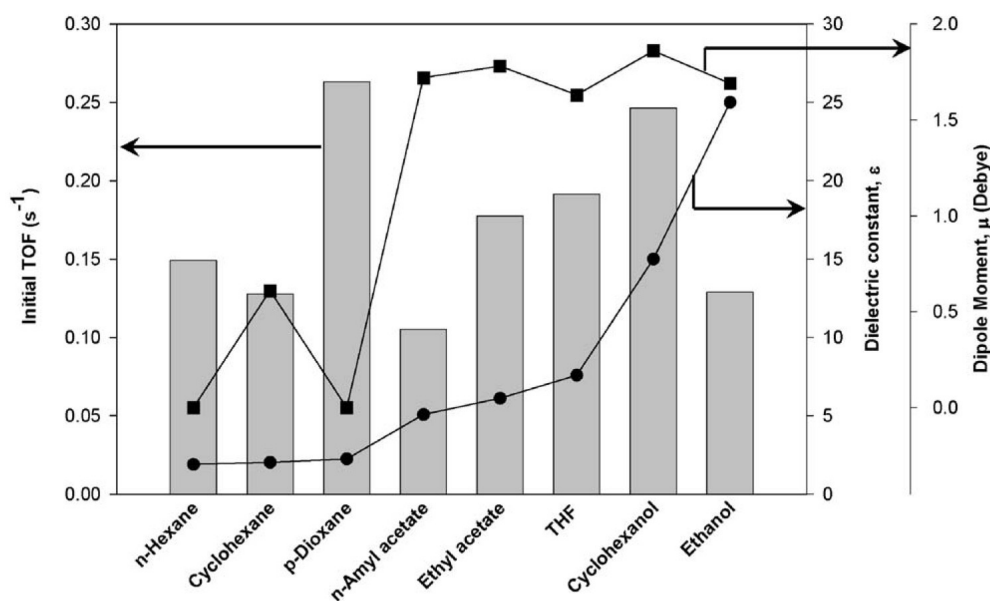
Die niedrigste TOF von  $0,015 \text{ s}^{-1}$  wurde beim Einsatz von Ethylacetat ermittelt; für die ionische Flüssigkeit  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  liegt der Wert bei  $0,052 \text{ s}^{-1}$ . Somit variiert die initiale TOF unter den Lösungsmitteln bei  $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$  um einen Faktor von 8,3. Vannice *et al.* berichteten beim Einsatz von  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln über eine Variation der initialen TOF von 3,4 bei einer Reaktionstemperatur von  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  [57a]; die TOFs lagen dabei in einem Bereich von  $0,16$ – $0,55 \text{ s}^{-1}$ . Eine Auftragung der TOF zusammen mit den Dipolmomenten der organischen Lösungsmittel erfolgt in einem gesonderten Diagramm, da es für ILs aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit keine Dipolmomente gibt. Auch hier lässt

sich wiederum keine Abhängigkeit der TOF von den Dipolmomenten der Lösungsmittel erkennen.



**Abbildung 62:** Initiale TOF (nach 15 min) der Citralhydrierung in Abhängigkeit des Dipolmoments der Lösungsmittel,  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

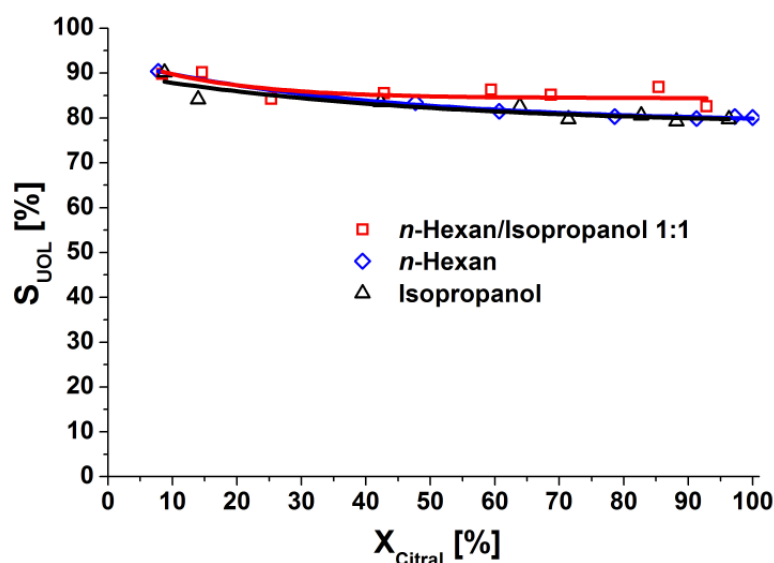
Dies ist in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Vannice *et al.* für Pt/SiO<sub>2</sub> [57a], wie Abbildung 63 zeigt, in dem die initiale TOF zusammen mit der Permittivität und den Dipolmomenten aufgetragen ist.



**Abbildung 63:** Initiale TOF in Abhängigkeit der Permittivität (●) und des Dipolmoments (■) der Lösungsmittel,  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 20\text{ bar}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,0\text{ M}$ , aus Ref. [57a].

Doch nicht nur bei Hydrierungen, sondern auch in der Au/TiO<sub>2</sub>-katalysierten Epoxidierung von Stilben wurden Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität eingesetzt (z. B. Acetonitril, Toluol, Cyclohexan) [162]. Signifikante Ausbeuten an Epoxid wurden dabei ausschließlich mit mono- bzw. disubstituierten Cyclohexanen erhalten. Allerdings konnte erneut keine Abhängigkeit zwischen der Permittivität der Lösungsmittel und der Epoxidausbeute bzw. dem Umsatz an Stilben festgestellt werden: *“It does not seem to follow any trend in terms of solvent dielectric constant...”* [162].

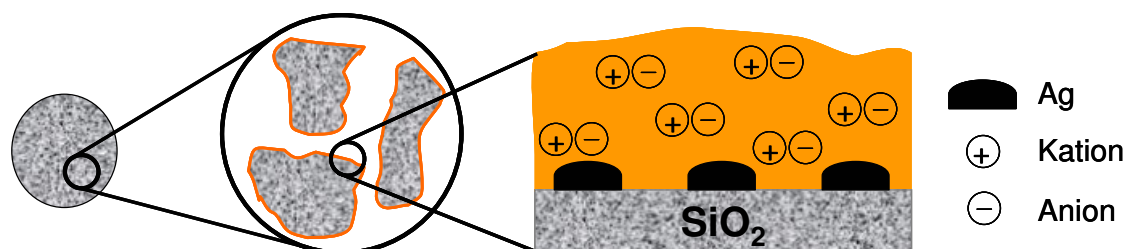
Zusätzlich zu den Versuchen in reinen Lösungsmitteln wurde eine Reaktion in einer 1 : 1-Mischung (v/v) von *n*-Hexan und Isopropanol durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die TOF mit einem Wert von 0,079 s<sup>-1</sup> zwischen den Werten für *n*-Hexan (0,073 s<sup>-1</sup>) und Isopropanol (0,083 s<sup>-1</sup>) liegt. Erwartungsgemäß ändert sich nichts an der Produktselektivität (s. Abbildung 64) und die resultierenden Selektivitäts-Umsatz-Verläufe sind annähernd gleich.



**Abbildung 64:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in *n*-Hexan, Isopropanol und einer Mischung aus *n*-Hexan:Isopropanol 1:1 (v/v),  $T = 160$  °C,  $p(\text{H}_2) = 50$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1$  M.

### 5.2.2.3 Einsatz eines Ag/SiO<sub>2</sub>-SCILL-Katalysators

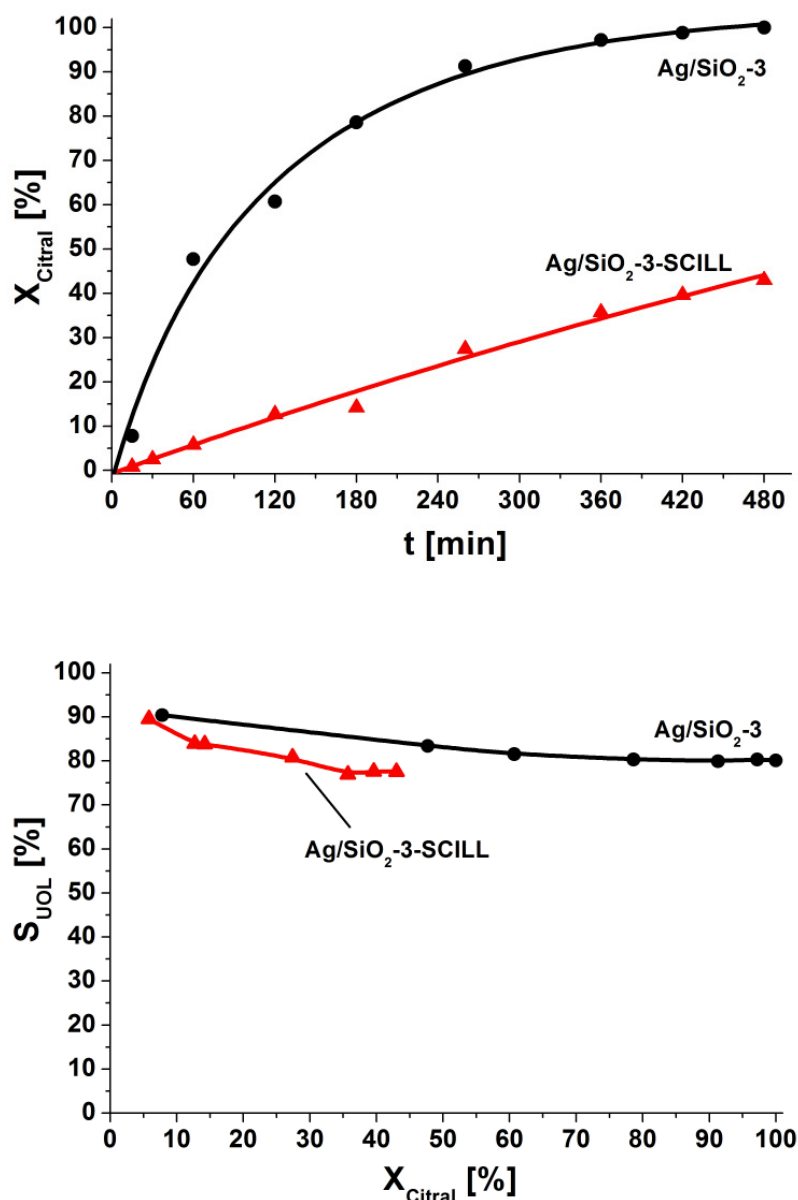
Exemplarisch wurde der Katalysator Ag/SiO<sub>2</sub>-3 mit einem Film ionischer Flüssigkeit beschichtet (wie unter 4.1.1.4 beschrieben) und somit zu einem so genannten SCILL-Katalysator präpariert. Die ionische Flüssigkeit wird dafür möglichst in einem flüchtigen Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, gelöst und auf den Katalysator aufgebracht. Die Idee der Methode ist, dass man Adsorptions- bzw. Desorptionsgleichgewichte verschiedener Substrate und/oder Löslichkeiten beeinflussen und so die Selektivität eines Katalysators zum gewünschten Produkt steuern kann. Durch die verminderte Löslichkeit verschiedener Gase in ionischen Flüssigkeiten, speziell Wasserstoff, lassen sich so Stofftransportlimitierungen minimieren bzw. vermeiden, da H<sub>2</sub> nicht mehr in das Volumen des Lösungsmittels vordringen und – abhängig von der Filmdicke – nur noch kurze Diffusionswege überwinden muss. In Abbildung 65 ist ein solcher SCILL-Katalysator noch einmal schematisch dargestellt. Die ionische Flüssigkeit bedeckt die Oberfläche und somit die Metallpartikel des Katalysators.



**Abbildung 65:** Schematische Darstellung eines mit ionischer Flüssigkeit beschichteten Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysators (SCILL).

Problematisch ist hier die physikalisch-chemische Charakterisierung, da es schwierig ist, den Film an ionischer Flüssigkeit zu untersuchen, um z. B. präzise Aussagen über die Filmdicke treffen zu können. Schwierig wird es auch dann, wenn das Trägermaterial Mikro- und Makroporen aufweist, da nun möglicherweise ein Teil der Porenstruktur komplett mit ionischer Flüssigkeit gefüllt ist. Dies würde dazu führen, dass der Ausnutzungsgrad des Katalysators abnimmt, weil die dort vorhandenen Metallzentren von den Substraten nicht mehr erreicht werden können. Eine Variation des Porenfüllgrades  $\alpha$  ( $V_{IL}/V_{Pore}$ )

[138] des Katalysators wurde allerdings im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Durch den Einsatz von 140 mg an  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  errechnet sich ein Porenfüllgrad  $\alpha = 0,15$ , d. h. 15% des Porenvolumens ist mit ionischer Flüssigkeit gefüllt. Die katalytischen Eigenschaften des SCILL-Katalysators wurden mit dem unbeschichteten Katalysator ( $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-3}$ ) verglichen und die Ergebnisse sind in Abbildung 66 aufgezeigt.

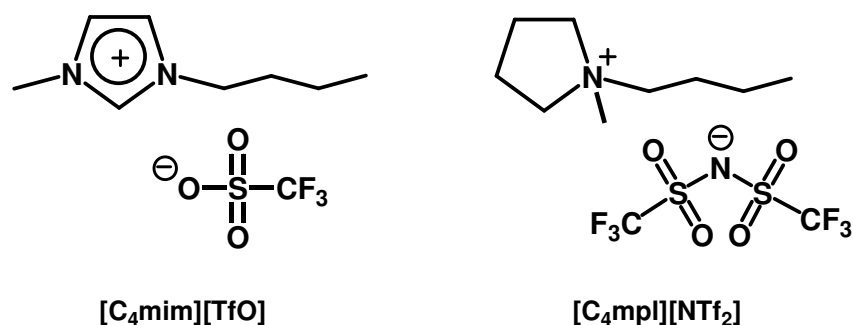


**Abbildung 66:** Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für beschichteten (SCILL,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ) und unbeschichteten  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -Katalysator in  $n$ -Hexan,  $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$  bzw.  $0,64\text{ g}$  (mit IL),  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

Aus dem linearen Umsatz-Zeit-Verlauf (Abbildung 66 oben) des beschichteten Katalysators ist ersichtlich, dass selbst bei einem Porenfüllgrad  $\alpha = 0,15$  die Reaktion stark gehemmt wird (vollständiger Umsatz nach 8 h Reaktionszeit bei Ag/SiO<sub>2</sub>-3 bzw. 43% bei Ag/SiO<sub>2</sub>-3-SCILL). Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass durch den Film ionischer Flüssigkeit die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an Silber geschwächt wird und somit zu einer Umsatzverminderung führt. Allerdings müssten an dieser Stelle verschiedene ILs eingesetzt werden (Kationen- und Anionenvariation), um diesen Befund näher zu untersuchen. Die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen ist bei einem Citralumsatz von 30% mit dem [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] beschichteten Katalysator um ~ 7% geringer, als für das unbeschichtete Material (Abbildung 66 unten: S<sub>UOL</sub> = 86% für AgSiO<sub>2</sub>-3 bzw. S<sub>UOL</sub> = 79% für Ag/SiO<sub>2</sub>-3-SCILL bei X<sub>Citral</sub> = 30%). Dafür tritt bei Ag/SiO<sub>2</sub>-3-SCILL im Vergleich mehr Isocitral auf (S<sub>ISO</sub> ~ 6% über gesamte Reaktionsdauer). Der Einsatz von SCILL-Katalysatoren in der Citralhydrierung konnte jedoch bereits am Beispiel von Pd-Katalysatoren in Kombination mit ILs eindrucksvoll demonstriert werden [163] (s. Kapitel 5.2.3.1, S. 112).

### 5.2.3 Lösungsmittelvariation mit Pd/C

Aus Sicherheitsaspekten kann bei den Experimenten mit Palladiumkatalysatoren eine größere Anzahl ionischer Flüssigkeiten eingesetzt werden, da die Reaktionstemperatur aufgrund der Reaktivität von Pd als Hydriermetall abgesenkt werden kann. Folgende organische Lösungsmittel und ionische Flüssigkeiten kamen zum Einsatz: *n*-Hexan, Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran, Isopropanol, Ethanol und Methanol sowie [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>mpl][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>mim][TfO] und [C<sub>4</sub>mim][DCA] (1-Butyl-3-methylimidazolium-dicyanamid). Letztere wird separat in Kapitel 5.2.3.1 behandelt. Die Strukturen von [C<sub>4</sub>mpl][NTf<sub>2</sub>] und [C<sub>4</sub>mim][TfO] sind in Abbildung 67 dargestellt. Mit [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>] wurde die gleiche ionische Flüssigkeit wie bei dem Versuch mit Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet (s. Abbildung 52, S. 89), jedoch gerade einmal 3% Umsatz erhalten (s. Tabelle 13).



**Abbildung 67:** Strukturen von 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (links) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (rechts).

**Tabelle 13:** Ergebnisse für Pd/C (Charge 1) in ionischen Flüssigkeiten,  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,2\text{ M}$ ,  $t = 260\text{ min}$ .

Lösungsmittel	$X_{\text{Citral}} [\%]$	$S_{\text{CAL}} [\%]$
[P <sub>66614</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	3	100
[C <sub>4</sub> mpl][NTf <sub>2</sub> ]	100	0
[C <sub>4</sub> mim][TfO]	-	-

Beim Einsatz der ionischen Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mpl][NTf<sub>2</sub>] (mit Pyrrolidiniumkation) konnte dagegen vollständiger Umsatz nach 260 min beobachtet werden. Allerdings konnten fast nur unbekannte Nebenprodukte detektiert und kein für Palladiumkatalysatoren charakteristisches Produkt wie Citronellal oder Dihydrocitronellal nachgewiesen werden. Bei dem Versuch mit [C<sub>4</sub>mim][TfO] stieg die Temperatur im Reaktor nach Einschalten des Rührers von 24 °C auf 35 °C an, noch bevor aufgeheizt wurde. Aus den Proben konnten dann keine bekannten Produkte extrahiert werden. Es wird vermutet, dass noch ein Rest an Säure aus der Synthese der IL vorlag. Dies konnte durch eine Messung des pH-Wertes von Wasser, dem ein paar Tropfen der ionischen Flüssigkeit zugegeben wurden, bestätigt werden. Die Ergebnisse der Lösungsmittelvariation sind in Tabelle 14 zusammengefasst; die Versuche aus Tabelle 13 sind darin nicht aufgeführt.



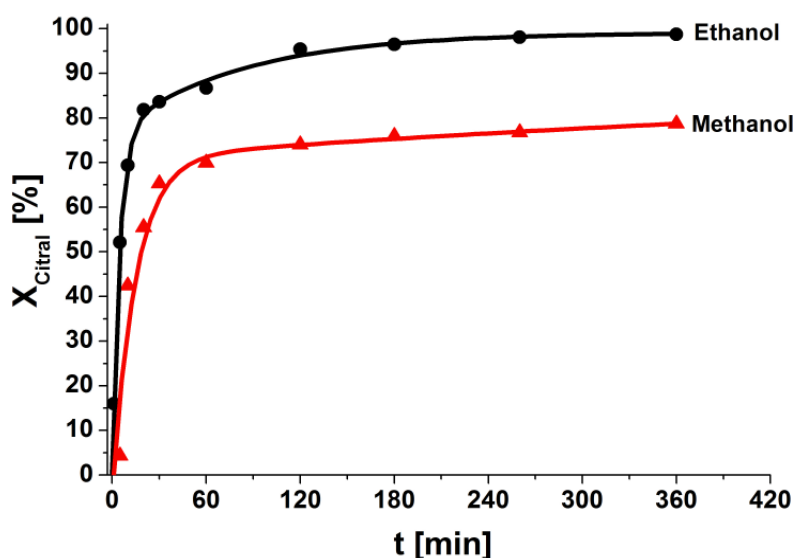
**Tabelle 14: Einfluss des Lösungsmittels auf Aktivität (Umsatz nach 10 min) und Selektivität (Vergleich bei  $X_{\text{Citral}} = 30\%$  bzw.  $80\%$ ) von Pd/C (Charge 2),  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$  (in ILs 1,2 M).**

#	Lösungsmittel	$X_{\text{Citral}, 10\text{ min}} [\%]$	$S_{\text{CAL}}^{30} [\%]$	$S_{\text{CAL}}^{80} [\%]$
1	<i>n</i> -Hexan	49	56	61
2	Cyclohexan	40	53	59
3	Toluol	24	72	70
4	THF	37	65	-
5	[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	13	82	-
6	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	9	46 <sup>[a]</sup>	-
7	Isopropanol	47	63	72
8	Ethanol	69	43	79
9	Methanol	42	46	48

<sup>[a]</sup> Selektivität bei 15% Umsatz.

Im Kontrast zu dem Selektivitätsvergleich des Silberkatalysators sieht man eindeutig, dass die Selektivitäten zu Citronellal über einen weiten Bereich variieren (ca. 43% beim Einsatz von Ethanol, Eintrag 8 und 82% mit [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], Eintrag 5). Zunächst ist jedoch festzustellen, dass bei keinem Versuch mit Palladium die ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol detektiert wurden und Citronellal bei allen verwendeten Lösungsmitteln das Hauptprodukt der Hydrierung darstellt, wenn auch nicht zwangsläufig in der ersten Phase der Reaktion. Damit ist gemeint, dass sich beim Einsatz der Alkohole Methanol und Ethanol in der Aufheizphase zunächst Acetale bilden, wie schon weiter oben beschrieben, und in Abbildung 60 beim Versuch mit Ag/SiO<sub>2</sub> und Ethanol als Lösungsmittel gezeigt. Obwohl für Citraldimethylacetal keine Referenzsubstanz zur Verfügung stand, kann man davon ausgehen, dass es sich bei den in der GC beobachteten Isomerenpeaks, mit ähnlicher Retentionszeit wie Citraldiethylacetal, um diese Verbindung handeln sollte. Allerdings scheint sich das Citraldimethylacetal im Vergleich zu seinem höheren Homologen schwieriger hydrieren zu lassen, da es über den gesamten Reaktionsverlauf ( $X_{\text{Citral}} \sim 80\%$  nach 6 h) mit einer Selektivität  $> 30\%$  vorliegt, während Citronellal  $\sim 48\%$  aufweist (Eintrag 9). Im Gegensatz dazu steigt die Selektivität zu Citronellal mit

Ethanol als Lösungsmittel über den Umsatzverlauf an und erreicht 79% bei  $X_{\text{Citral}} = 80\%$  (Eintrag 8). Auch bei Isopropanol, *n*-Hexan und Cyclohexan ist ein leichter Anstieg bei höheren Umsätzen zu verzeichnen (Eintrag 1, 2, 7). Aus dem Umsatz-Zeit-Verlauf für den Versuch mit Methanol erkennt man, dass nach ca. einer Stunde Reaktionszeit 70% Umsatz erreicht wurden, dann ein Abflachen der Umsatzkurve auftritt, und nach sechs Stunden 79% des Citrals umgesetzt waren (s. Abbildung 68).

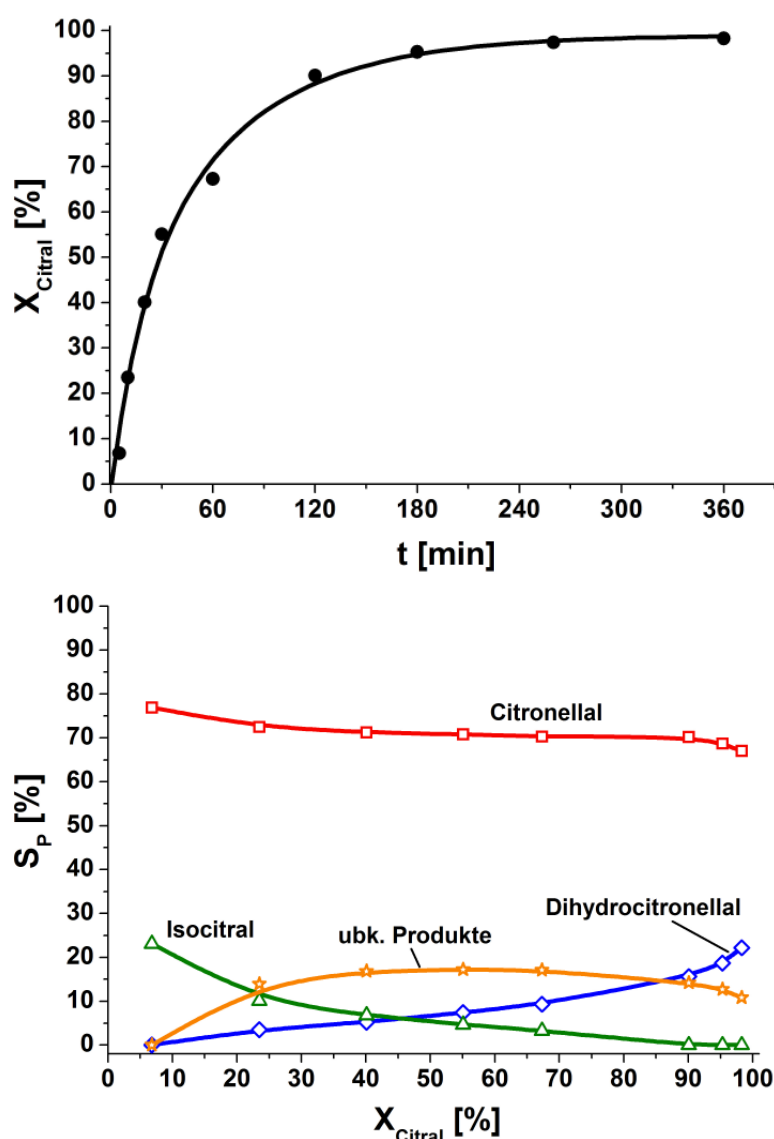


**Abbildung 68:** Umsatz-Zeit-Verlauf für Pd/C (Charge 2) in Methanol und Ethanol,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

Mit Ethanol hingegen wurde nach sechs Stunden nahezu vollständiger Umsatz erzielt ( $X_{\text{Citral}} > 95\%$  nach 2 h) und es konnte kein Citraldiethylacetal mehr nachgewiesen werden. Auffällig beim Einsatz von Ethanol ist, dass keine unbekannten Produkte detektiert und somit alle Peaks im Chromatogramm zugeordnet werden konnten. Bei den anderen Versuchen war dagegen der Anteil an unbekannten Produkten im Bereich von 10-20%.

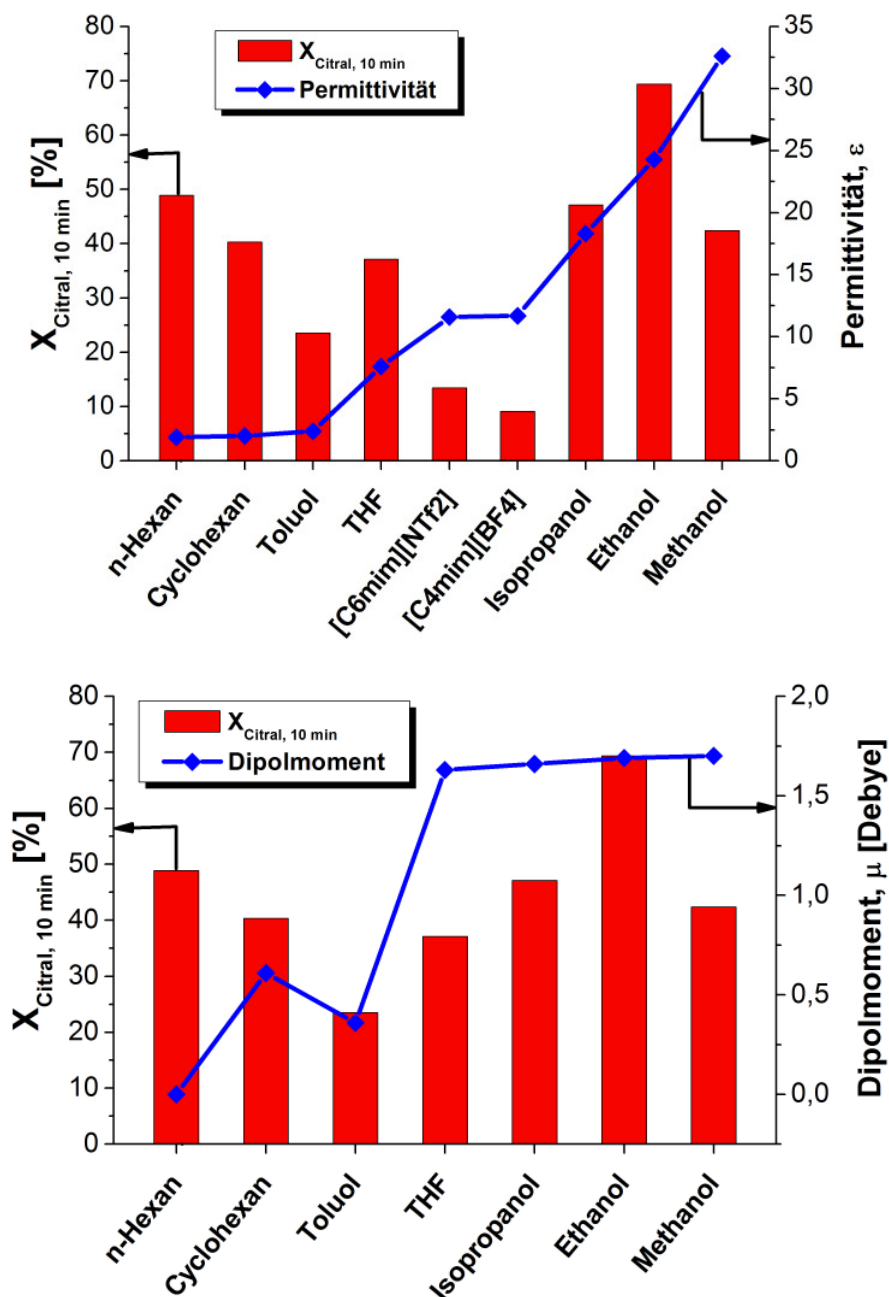
Das bei Methanol auftretende Abflachen des Umsatzverlaufs wurde auch bei anderen Lösungsmitteln, v. a. THF beobachtet, bei welchem nach 20 Minuten 37% Umsatz und nach sechs Stunden 52% erreicht wurden (s. Tabelle A48, S. 220). Dies könnte einerseits durch die jeweilige Kinetik der Reaktion bestimmt sein, andererseits wäre auch ein Desaktivierungsprozess denkbar, bei dem durch Decarbonylierungs- und/oder Oligomerisierungsreaktionen der Pd-Katalysator

irreversibel vergiftet wird, wie schon *Baiker et al.* für Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berichteten [20]. In den ionischen Flüssigkeiten [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] und [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] wurden mit 15% bzw. 40% ebenfalls geringe Umsätze erreicht. Bei einem Umsatz von 30% wurde im Vergleich der Lösungsmittel die höchste Selektivität zu Citronellal ( $S_{\text{CAL}} = 82\%$ ) beim Einsatz von [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] erhalten (s. Tabelle 14, Eintrag 5). Vollständiger Umsatz bei konstanter Selektivität zu Citronellal im Bereich von 70% wurde mit Toluol erzielt (s. Abbildung 69). Gut erkennbar sind der Rückgang der Selektivität zu Isocitral sowie die Folgehydrierung von Citronellal zu Dihydrocitronellal mit zunehmendem Citralumsatz.



**Abbildung 69:** Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Pd/C (Charge 2) in Toluol,  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .

Erneut zeigen eine Auftragung von Aktivität (Umsatz an Citral nach zehn Minuten) zusammen mit der Permittivität bzw. dem Dipolmoment der Lösungsmittel keine Korrelation (s. Abbildung 70, Lösungsmittel nach steigender Permittivität geordnet).<sup>12</sup>



**Abbildung 70:** Umsatz an Citral (nach 10 min) in Abhängigkeit von der Permittivität (oben) und dem Dipolmoment (unten) der Lösungsmittel,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$  (in  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  1,2 M).

<sup>12</sup> Für die Permittivität von  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  wurde der Wert von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  übernommen.

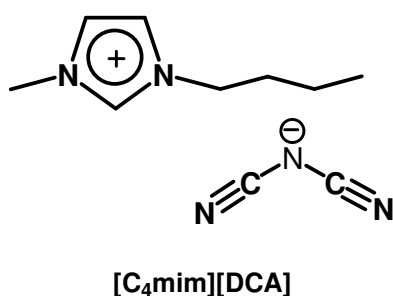
Die unpolaren Lösungsmittel *n*-Hexan, Cyclohexan und Toluol mit annähernd gleicher Permittivität zeigen völlig unterschiedliche Anfangsaktivitäten. Gleiches gilt für die Alkohole Methanol, Ethanol und Isopropanol beim Versuch der Korrelation von Aktivität und Dipolmoment. Die ionischen Flüssigkeiten weisen Permittivitäten im mittleren Bereich der Skala auf, die Umsätze sind jedoch deutlich geringer als in organischen Lösungsmitteln. Im Vergleich dazu konnten *Aramendia et al.* [17] in der Citralhydrierung beim Einsatz eines Pd-Katalysators eine Abhängigkeit der Aktivität von der Polarität des Lösungsmittels feststellen. Mit steigender Polarität wurden dabei geringere TOFs erzielt: Cyclohexan  $10,2 \text{ s}^{-1}$  ( $\epsilon = 2,0$ ), Dioxan  $10,5 \text{ s}^{-1}$  ( $\epsilon = 2,2$ ), THF  $5,8 \text{ s}^{-1}$  ( $\epsilon = 7,6$ ) und Methanol  $2,1 \text{ s}^{-1}$  ( $\epsilon = 32,6$ ); Werte für TOFs bei 323 K [17]. Wie bereits weiter oben diskutiert, wurde jedoch beim Einsatz von Methanol über die Bildung des Citronellalacetals berichtet und angenommen, dass es die Reaktion hemmt, in dem es durch sterischen Einfluss katalytisch aktive Zentren für Substratmoleküle (Citral) unzugänglich macht.

Obwohl sich mit mehreren Lösungsmitteln sowohl in der Ag/SiO<sub>2</sub>- als auch Pd/C-katalysierten Citralhydrierung (s. Tabelle 12 bzw. Tabelle 14) hohe Umsätze und Selektivitäten ( $S_{\text{UOL}}$  bei Ag bzw.  $S_{\text{CAL}}$  bei Pd) erzielen lassen, erscheinen *n*-Hexan, Cyclohexan oder Toluol am geeignetsten. Der Grund dafür ist, dass diese Verbindungen keine funktionellen Gruppen aufweisen, die zu unerwünschten Nebenreaktionen (z. B. Acetalisierung) führen können. Der Einsatz eines verzweigten Alkohols wie Isopropanol stellt allerdings eine mögliche Alternative dar; Acetale konnten hier nicht detektiert werden.

### 5.2.3.1 Einsatz von [C<sub>4</sub>mim][DCA]

Die ionische Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim][DCA] wird hier separat behandelt, da zum einen keine Permittivitätsdaten zur Verfügung standen, um sie im vorigen Kapitel in eine Diskussion bzw. Abbildung mit einzubeziehen und zum anderen im Vergleich zu den bisher eingesetzten ILs völlig verschiedene Ergebnisse erhalten wurden, was im Folgenden näher erläutert werden soll.

Ionische Flüssigkeiten des DCA-Typs (Dicyanamid) wurden erstmals von *MacFarlane et al.* beschrieben [164]. Der Einsatz in chemischen Reaktionen ist kaum bekannt, doch wurden sie von der gleichen Gruppe für die *O*-Acetylierung von verschiedenen Zuckern und Alkoholen (beispielsweise. Glucose, Sucrose, Cyclohexanol und *t*-Butanol), für welche sie gute Lösungseigenschaften aufweisen, eingesetzt [165]. Die Struktur von z. B. [C<sub>4</sub>mim][DCA] ist in Abbildung 71 dargestellt.



**Abbildung 71: Struktur von 1-Butyl-3-methylimidazolium-dicyanamid.**

Unter allen ionischen Flüssigkeiten weisen sie die geringsten Viskositäten auf (z. B. [C<sub>2</sub>mim][DCA]:  $\mu = 21 \text{ mPa s}$ ), was sie aus verfahrenstechnischer Sicht äußerst attraktiv macht. Allerdings ist aus der Struktur des Anions zu erkennen, dass bei Zersetzungsreaktionen unter gegebenen Bedingungen möglicherweise Cyanid oder Blausäure freigesetzt werden könnte, was es zu vermeiden gilt. Daher wurde mit der ionischen Flüssigkeit zunächst eine sicherheitstechnische Untersuchung durchgeführt.<sup>13</sup> Dabei wurde die IL allein, eine Mischung aus IL und Citral und schließlich eine aus IL, Citral und einem Katalysator (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jeweils unter Wasserstoffatmosphäre (50 bar) aufgeheizt (4 K min<sup>-1</sup> bis 400 °C). Es sei erwähnt, dass die Durchmischung des Reaktionssystems nicht optimal realisiert werden konnte, wie das im Rührautoklav der Fall ist. Dennoch gibt die Untersuchung Hinweise auf Instabilitäten des Systems. Wie aus Abbildung 72 ersichtlich, bleiben die untersuchten Proben (grüne Linie: IL + H<sub>2</sub>, blaue Linie: IL + Citral + H<sub>2</sub> und rosa Linie: IL + Citral + Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>) bis ca. 200 °C stabil.

<sup>13</sup> Die Untersuchung wurde in der Zentralen Verfahrensentwicklung bei Merck durchgeführt.

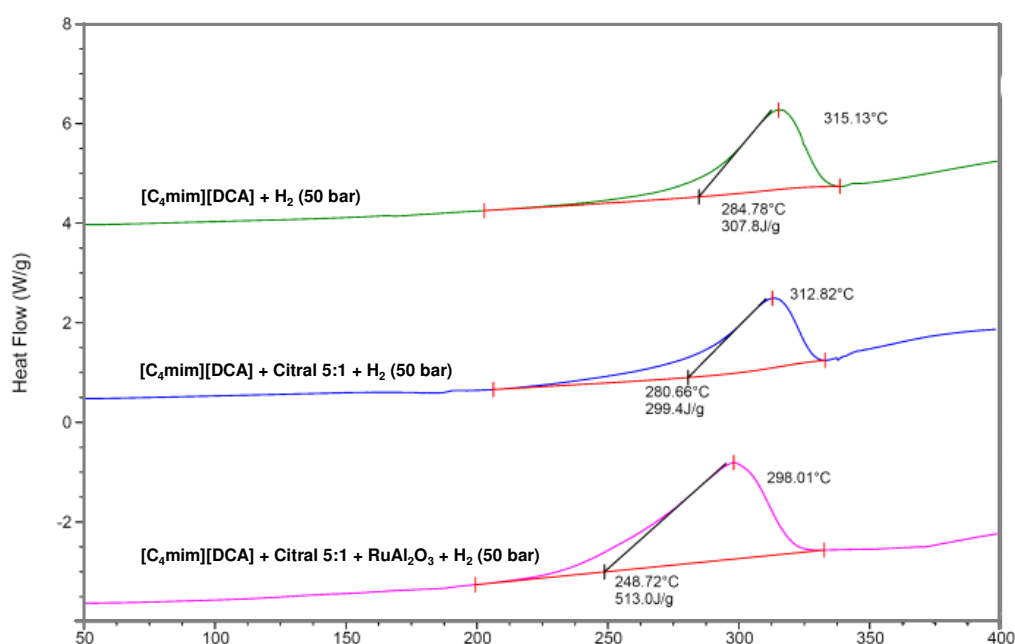


Abbildung 72: Sicherheitstechnische Untersuchung von  $[C_4mim][DCA]$ .

Analog zu den vorigen Experimenten wurde  $[C_4mim][DCA]$  dann in der Reaktion mit Pd/C als Katalysator getestet (s. Abbildung 73).

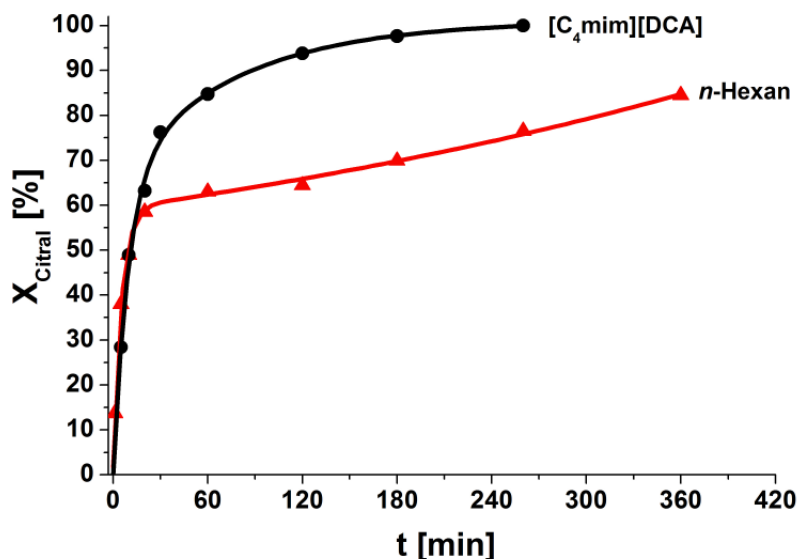
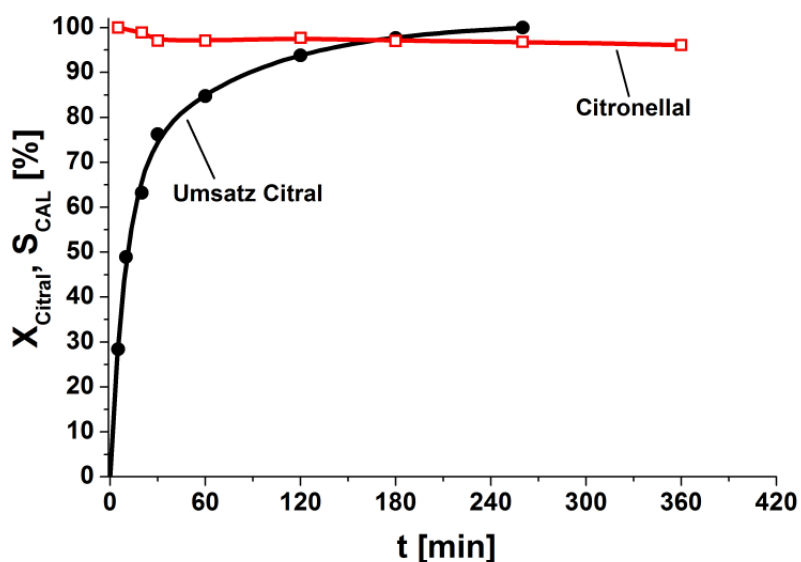


Abbildung 73: Umsatz-Zeit-Verlauf für Pd/C (Charge 2) in  $n$ -Hexan und  $[C_4mim][DCA]$ ,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(H_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 1,1$  und  $1,2\text{ M}$ .

Mit  $X_{Citral, 10\text{ min}} = 49\%$  wurde für diese ionische Flüssigkeit exakt die gleiche Anfangsaktivität wie beim Experiment mit  $n$ -Hexan als Lösungsmittel beobachtet

(s. Tabelle 14, Eintrag 1). Im Gegensatz zu dem Versuch in *n*-Hexan wird allerdings nach den ersten Minuten der Reaktion Citral in der ionischen Flüssigkeit weiterhin deutlich schneller hydriert, was ein Vergleich der beiden Umsatzkurven veranschaulicht. Der Umsatzverlauf flacht im Falle von *n*-Hexan nach ca. 15 Minuten ab und nach sechs Stunden werden ~ 85% Umsatz erhalten. In der ionischen Flüssigkeit wurde dagegen vollständiger Umsatz schon nach 260 min erreicht, wobei ein Umsatzgrad von 95% bereits nach etwas mehr als zwei Stunden erzielt wurde. Das beobachtete Selektivitätsverhalten übertrifft dies jedoch noch einmal, da über den gesamten Umsatzverlauf, selbst bei 100% Umsatz an Citral, die Selektivität zu Citronellal > 96% ist und somit 96% Ausbeute des gesättigten Aldehyds erhalten wurden. Beeindruckend ist darüber hinaus, dass auch nachdem vollständiger Umsatz erreicht wurde (s. Abbildung 74) und fast ausschließlich Citronellal im Reaktionsgemisch vorliegt, die Folgehydrierung zu Dihydrocitronellal weiterhin beinahe unterdrückt wird;  $S_{DHC} \leq 1,0\%$  während gesamter Reaktion, Rest unbekannte Produkte (s. Tabelle A54, S. 223).



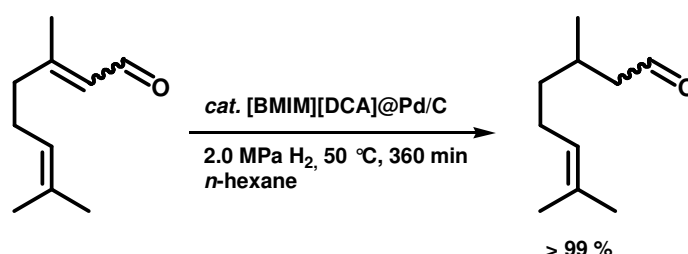
**Abbildung 74:** Umsatz- und Selektivitäts-Zeit-Verlauf für Pd/C (Charge 2) in  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{DCA}]$ ,  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,2\text{ M}$ .

Da das 1-Butyl-3-methylimidazolium von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{DCA}]$  bereits als Kation anderer ionischer Flüssigkeiten (beispielsweise  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  oder  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ )



in der Reaktion zum Einsatz kam, muss die im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln hohe Aktivität sowie die nahezu vollständige Unterdrückung der Folgehydrierung von den Eigenschaften des Anions herrühren. Die Viskosität ist, wie schon weiter oben erläutert, für ILs sehr niedrig, aber immer noch deutlich höher als für herkömmliche organische Lösungsmittel (z. B. Toluol 0,55 mPa s oder Ethanol 1,06 mPa s) und kann daher nicht allein Grund für die beobachteten katalytischen Eigenschaften des Pd/C-IL-Systems sein. Darüber hinaus kann damit nicht das beobachtete Selektivitätsverhalten erklärt werden. Einen möglichen Hinweis liefern die Arbeiten von *MacFarlane et al.* [164,165], in denen beschrieben wird, dass das [DCA]-Anion im Gegensatz zu anderen Anionen von ionischen Flüssigkeiten wie [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> oder [TfO]<sup>-</sup> koordinierende Eigenschaften besitzt und als basischer Katalysator für die *O*-Acetylierung verschiedener Saccharide und Alkohole eingesetzt wurde. Somit scheint das [DCA]-Anion durch einen cokatalytischen Effekt die Hydrierung bevorzugt in die Richtung zu Citronellal zu steuern, während Folge- und Parallelreaktionen unterdrückt werden. Die genaue Wirkungsweise bzw. wie und in welcher Form das Anion den Mechanismus beeinflusst, ist jedoch noch nicht aufgeklärt.

Um diesen Aspekt näher zu untersuchen, wurde der gleiche Pd/C-Katalysator in weiterführenden Arbeiten einerseits als SCILL-Katalysator präpariert, also mit einem Film [C<sub>4</sub>mim][DCA] beschichtet, und andererseits die ionische Flüssigkeit zur Reaktionslösung (*n*-Hexan, Citral, *n*-Tetradecan) als Additiv zugegeben. Dabei konnte gezeigt werden, dass schon geringe Mengen an IL ausreichen, um den gleichen Effekt zu erzielen, nämlich die bevorzugte Hydrierung zu Citronellal und eine Diskriminierung der Folgereaktion zu Dihydrocitronellal. In den meisten



**Abbildung 75:** Selektive Hydrierung von Citral zu Citronellal mit einem Pd/C-SCILL-Katalysator [163].

Versuchen konnte eine nahezu quantitative Ausbeute an Citronellal erreicht werden, so dass die Reaktion eine Einschritt-Synthese für Citronellal aus Citral darstellt (s. Abbildung 75). Für Details zu diesem Thema wird auf Referenz [163] verwiesen.

#### 5.2.4 Betrachtung der Wasserstofflöslichkeit

Da der Umsatz in den ionischen Flüssigkeiten im Allgemeinen geringer ist als in organischen Lösungsmitteln, könnte man eine Korrelation zwischen der geringeren Wasserstofflöslichkeit (s. Tabelle 2, S. 38) und der Katalysatoraktivität vermuten. Allerdings lässt sich bei einer Gegenüberstellung der Aktivität (Umsatz nach zehn Minuten mit Pd/C als Katalysator) und den von *Dyson et al.* [111] bestimmten Wasserstofflöslichkeiten von organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten ebenfalls kein Trend erkennen.

**Tabelle 15: Gegenüberstellung von Aktivität (Pd/C-Versuche) und Wasserstofflöslichkeit.**

Lösungsmittel	X <sub>Citral, 10 min</sub> [%]	c(H <sub>2</sub> ) [mmol L <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>
Methanol <sup>[b]</sup>	42	3,75
Cyclohexan <sup>[b]</sup>	40	3,63
Toluol <sup>[b]</sup>	24	3,50
Ethanol <sup>[b]</sup>	69	2,98
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] <sup>[c]</sup>	9	0,86
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] <sup>[c]</sup>	13	0,77 <sup>[d]</sup>

<sup>[a]</sup> Wasserstofflöslichkeiten aus Ref. [111], <sup>[b]</sup> 293 K, <sup>[c]</sup> 298 K, <sup>[d]</sup> Wert für [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

In der Reihe Methanol, Cyclohexan und Toluol gibt es zwar eine Übereinstimmung, allerdings ist der Umsatz in Methanol mit über 42% fast doppelt so hoch wie in Toluol, obwohl sich die H<sub>2</sub>-Löslichkeiten nur marginal unterscheiden. In Ethanol hingegen wurde mit 69% der höchste Umsatz (nach zehn Minuten) erzielt, obwohl die Wasserstofflöslichkeit gegenüber den aufgeführten organischen Lösungsmitteln geringer ist. Bei den ionischen Flüssigkeiten wurde ebenso mit [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] mehr Umsatz trotz geringerer Löslichkeit im Vergleich

zu  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  verzeichnet. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Mukherjee [19], der bei einer Lösungsmittelvariation feststellte, dass bei der Citralhydrierung mit  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  die höchsten TOFs in Cyclohexanol und *p*-Dioxan erhalten wurden, obwohl sie unter den eingesetzten Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen ( $T = 373 \text{ K}$ ,  $p(\text{H}_2) \sim 20 \text{ bar}$ ) die geringsten Wasserstofflöslichkeiten aufweisen. Dagegen konnten diejenigen mit der höchsten Wasserstofflöslichkeit, *n*-Hexan und Ethylacetat, nur TOFs im mittleren Bereich erzielen. Da mit der IL  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{DCA}]$  vollständiger Umsatz nach nur 260 Minuten erhalten wurde, was in keinem organischen Lösungsmittel gelang, kann die Wasserstofflöslichkeit allein, obwohl von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{DCA}]$  keine Daten vorliegen, nicht ausschlaggebend für eine hohe bzw. geringere Aktivität sein.

Darüber hinaus muss die Wasserstofflöslichkeit des Substrats Citral berücksichtigt werden. Um diesem Punkt nachzugehen, wurde in der Gruppe von Wasserscheid (Universität Erlangen-Nürnberg) die Wasserstofflöslichkeit sowohl von Citral als auch von der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  bestimmt. Dazu wurde jeweils Citral und die IL in einem Druckbehälter bei konstanter Temperatur ( $T = 30 \text{ °C}$ ) mit Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) \sim 3\text{-}7 \text{ bar}$ , s. Tabelle 16) beaufschlagt und aus dem Druckverlust die Löslichkeit an  $\text{H}_2$  berechnet. Anzumerken ist, dass mit den Messungen nur ein rein qualitativer Vergleich angestrebt und der Versuchsaufbau relativ einfach gehalten wurde. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Wasserstofflöslichkeiten von Citral und der IL in der

**Tabelle 16: Wasserstofflöslichkeiten von Citral und  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ,  $T = 30 \text{ °C}$ , 29,3 g Citral, 22,3 g  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  bei verschiedenen Wasserstoffdrücken.**

Flüssigkeit	$p(\text{H}_2) [\text{bar}]$	$c(\text{H}_2) [\text{mmol L}^{-1}]$
Citral	3,1	7,5
	5,8	13,4
	6,7	17,3
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$	4,6	13,1
	5,6	14,0
	6,7	13,4

gleichen Größenordnung liegen, und dass sich die Werte von  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  recht gut mit Literaturdaten decken [166]. Aus der Tabelle ist ebenfalls zu erkennen, dass sich der geringe Unterschied in den beaufschlagten Wasserstoffdrücken im Bereich von 4,6-6,7 bar bei der ionischen Flüssigkeit in den Wasserstofflöslichkeiten kaum bemerkbar macht, während bei Citral die Löslichkeit mit steigendem Druck zunimmt.

### 5.2.5 Betrachtung der Viskosität

Wie bereits unter 2.6.1 beschrieben ist die Viskosität von Lösungsmitteln einer der bestimmenden Faktoren über die darin ablaufenden Transportprozesse in chemischen Reaktionen. Daher ist es naheliegend, die erzielten Aktivitäten mit den Viskositäten der Lösungsmittel zu korrelieren. Die Viskosität von ionischen Flüssigkeiten ist allerdings um eine bis zwei Größenordnungen höher als die von herkömmlichen organischen Lösungsmitteln und daher lässt sich aus einer Auftragung wenig erkennen, zumal im Falle des  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -Katalysators nur mit einer IL Ergebnisse erzielt werden konnten. In Tabelle 17 sind die Aktivitäts- und Viskositätsdaten der Lösungsmittel nach steigender Viskosität gelistet.

**Tabelle 17: Gegenüberstellung von TOF ( $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -3-Versuche) und Viskosität der Lösungsmittel.**

Lösungsmittel	TOF [ $\text{s}^{-1}$ ] <sup>[a]</sup>	Viskosität [ $\text{mPa s}$ ] <sup>[b]</sup>
<i>n</i> -Hexan	0,073	0,30
Ethylacetat	0,015	0,42
THF	0,054	0,47
Toluol	0,042	0,55
Cyclohexan	0,036	0,90
Ethanol	0,047	1,06
<i>p</i> -Dioxan	0,094	1,21
Isopropanol	0,083	1,96
1-Decanol	0,125	11,17
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$	0,052	65,56

<sup>[a]</sup> Initiale TOF nach 15 min (s. 8.2), <sup>[b]</sup> Viskosität bei 25 °C [161];  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  bei 20 °C [167].

Aus Tabelle 17 wird deutlich, dass die Aktivität nicht von der Viskosität der Lösungsmittel allein abhängig sein kann. Mit 1-Decanol wurde die höchste TOF erzielt, obwohl es mit ca. 11,2 mPa s ebenfalls die höchste Viskosität unter den organischen Lösungsmitteln aufweist. Die niedrigsten TOFs wurden sowohl beim Einsatz von Lösungsmitteln geringer (Ethylacetat, Toluol), mittlerer (Cyclohexan) als auch hoher Viskosität ([C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) erreicht.

Noch deutlicher ist dies beim Einsatz von Pd/C zu erkennen (s. Tabelle 18, Daten sind nach steigender Viskosität der Lösungsmittel gelistet), da mit der ionischen Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim][DCA] einer der höchsten Umsätze nach zehn Minuten Reaktionszeit ermittelt wurde, obwohl die Viskosität dieser ionischen Flüssigkeit mit ~ 36 mPa s immer noch deutlich höher als die von den organischen Lösungsmitteln ist.

**Tabelle 18: Gegenüberstellung von Aktivität (Pd/C-Versuche) und Viskosität der Lösungsmittel.**

Lösungsmittel	X <sub>Citral, 10 min</sub> [%]	Viskosität [mPa s]
<i>n</i> -Hexan	49	0,30
THF	37	0,47
Methanol	42	0,54
Toluol	24	0,55
Cyclohexan	40	0,90
Ethanol	69	1,06
Isopropanol	47	1,96
[C <sub>4</sub> mim][DCA]	49	35,83
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	13	60,31
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	9	145,20

Nur innerhalb der ionischen Flüssigkeiten lässt sich sagen, dass mit steigender Viskosität der Umsatz geringer wird. Unter den organischen Lösungsmitteln oder in der Reihe der Alkohole Methanol, Ethanol und Isopropanol lässt sich kein Trend erkennen.

### 5.2.6 Abschätzung von intrapartikulären Diffusionslimitierungen

Für die Evaluierung von intrapartikulären Diffusionseffekten gibt es verschiedene Ansätze, z. B. der schon unter 5.2.2.1 beschriebene *Madon-Boudart-Test*. Ein anderer traditioneller Ansatz ist die Anwendung des *Thiele-Moduls* (Gl. 6) [168], der das Verhältnis der intrinsischen Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, d. h. ohne jeglichen Widerstand durch Porendiffusion, zur maximalen Diffusionsgeschwindigkeit eines Reaktanden in den Poren eines Katalysators repräsentiert [169]. Für irreversible Reaktionen  $n^{\text{ter}}$ -Ordnung wird das *Thiele-Modul* folgendermaßen definiert:

$$\Phi = L \sqrt{\frac{(n+1) k_s \cdot c_s^{n-1}}{2 D_{\text{eff}}}} \quad (6)$$

$\Phi$	Thiele-Modul [-]
$L$	charakteristische Länge (z. B. Katalysatorvolumen/äußere Oberfläche)
$k_s$	Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion [ $\text{mol}^{(1-n)} \text{cm}^{(3n-2)} \text{s}^{-1}$ ]
$n$	Reaktionsordnung
$c_s^{n-1}$	Konzentration eines Reaktanden an der Katalysatoroberfläche [ $\text{mol cm}^{-3}$ ]
$D_{\text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]

Wenn  $\Phi$  klein ist, hat der intrapartikuläre Stofftransport keinen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Ist das *Thiele-Modul* allerdings groß, so kann die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion kontrolliert werden, und die beobachtete Rate entspricht dann nicht mehr der intrinsischen (wahren) Kinetik einer Reaktion [57]. Der größte Nachteil dieser Methode ist, dass die wahre Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsordnung meist unbekannt sind.

Eine Methode, die diesen Nachteil umgeht, ist das *Weisz-Prater-Kriterium* (Gl. 7) [170], welches ebenso das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zur Diffusionsgeschwindigkeit in den Poren beschreibt. Zur Berechnung wird jedoch nur die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  herangezogen.

$$\Psi_{WP} = \frac{r R_p^2}{c_s D_{eff}} \quad (7)$$

$\Psi_{WP}$  Weisz-Modul [-]

$r$  beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit [ $\text{mol s}^{-1} \text{cm}_{\text{Kat}}^{-3}$ )]<sup>14</sup>

$R_p$  Radius der Katalysatorpartikel [cm]

Für beide Ansätze ist allerdings der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  erforderlich. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten ist die Viskosität der Bulkphase von entscheidender Bedeutung. Die *Stokes-Einstein-Gleichung* (Gl. 8) gibt den Zusammenhang zwischen der molekularen Diffusivität und der Lösungsmittelviskosität wieder [57a]:

$$\frac{D\mu}{T} = const. \quad (8)$$

Eine andere Möglichkeit, die molekularen Diffusionskoeffizienten zu berechnen, ist der Ansatz von *Wilke-Chang* [171] nach gleichnamiger Gleichung (9):

$$D_i \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} = 7,4 \times 10^{-12} \frac{T \sqrt{\varphi M_2}}{\mu_2 V_1^{0,6}} \quad (9)$$

$\varphi$  Lösungsmittelassoziationsparameter [-]

$M$  Molekulargewicht des Lösungsmittels [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$\mu$  dynamische Viskosität [mPa s]

$V$  Molvolumen [ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ]

### Indizierung

1 gelöster Stoff

---

<sup>14</sup> Reaktionsgeschwindigkeit pro Katalysatorvolumen.

## 2 Lösungsmittel

mix Mischung

Dabei muss darauf geachtet werden, die Parameter in den entsprechenden Einheiten einzusetzen, so dass für die Dimension der Diffusivität [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] resultiert. *Vannice et al.* bestimmten auf diese Weise die molekularen Diffusivitäten für Wasserstoff und Citral in verschiedenen organischen Lösungsmitteln [57a].

Der binäre Diffusionskoeffizient für Wasserstoff in der Mischung Citral/*n*-Hexan ( $D_{\text{H}_2/\text{mix}}$ ) bei 373 K wurde über Gleichung (10) zu  $20,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  berechnet,

$$D_{\text{H}_2/\text{mix}} = \frac{(D_{\text{H}_2/\text{Citral}} \mu_{\text{Citral}}^{0,5})^{x_{\text{Citral}}} (D_{\text{H}_2/n\text{-Hexan}} \mu_{n\text{-Hexan}}^{0,5})^{x_{n\text{-Hexan}}}}{\mu_{\text{mix}}^{0,5}} \quad (10)$$

$x_i$  Molenbruch der Komponente  $i$

wobei die Viskosität der Mischung  $\mu_{\text{mix}}$  über Gleichung (11) ermittelt wurde [57a].

$$\mu_{\text{mix}} = \mu_{\text{Citral}}^{x_{\text{Citral}}} \mu_{n\text{-Hexan}}^{x_{n\text{-Hexan}}} \quad (11)$$

Der Diffusionskoeffizient von Citral in der Mischung  $D_{\text{Citral}/\text{mix}}$  wurde über Gleichung (12) bestimmt, die für Stoffe in verdünnter Lösung ( $x < 0,1$ ) in Nichteletrolyten anwendbar ist [172]:

$$D_{12} (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = 4,4 \times 10^{-15} \frac{T}{\mu_2} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1/6} \left( \frac{H_2^{\text{vap}}}{H_1^{\text{vap}}} \right)^{1/2} \quad (12)$$

$H_i^{\text{vap}}$  Verdampfungsenthalpie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]

Als Ergebnis wurde  $7,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  erhalten [57a]. Der effektive Diffusionskoeffizient lässt sich nun über eine Beziehung von *Ternan* [173] berechnen:



$$D_{eff} = D_b \frac{(1-\lambda)^2}{1+P\lambda} \quad (13)$$

$D_b$  Bulkdiffusivität [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$P$  Fitparameter (für organische Moleküle zu 16,26 berechnet, basierend auf gemessenen Diffusivitäten mit Silica-Alumina-Katalysatoren [19,57a])

$\lambda = \frac{r_{\text{Molekül}}}{r_{\text{Pore}}}$  Verhältnis von Molekülradius zu Porenradius

Mit den effektiven Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenkonzentrationen<sup>15</sup> der beiden Reaktanden Wasserstoff und Citral am Katalysator ( $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ), konnten dann die Werte für das *Weisz-Modul*  $\Psi_{WP}$  für verschiedene Citral/Lösungsmittelsysteme berechnet werden. Abhängig von der Reaktionsordnung  $n$ , lässt sich über den Wert von  $\Psi_{WP}$  für den jeweiligen diffundierenden Stoff aussagen, ob eine Limitierung der Reaktion durch Diffusion vorliegt;  $\Psi_{WP} > 6$  weist dabei definitiv auf eine Limitierung hin [170]. Generell kann man bei einem Wert für  $\Psi_{WP} \leq 0,3$  davon ausgehen, dass eine hinreichende Bedingung für die Abwesenheit von Porendiffusionslimitierungen vorliegt, da nur wenige Reaktionen eine höhere Reaktionsordnung als zwei besitzen [19].

#### 5.2.6.1 Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums für Wasserstoff und Citral in *n*-Hexan und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$

Für die Systeme  $\text{H}_2/\text{Citral}/n\text{-Hexan}/\text{AgSiO}_2$  und  $\text{H}_2/\text{Citral}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{AgSiO}_2$  wurden nun beispielhaft  $\Psi_{WP}$ -Werte berechnet. Dabei wird zur Vereinfachung im Falle von *n*-Hexan als Lösungsmittel der Partialdruck von Argon (s. 4.2.2.1, S. 62) sowie die Anwesenheit des internen Katalysestandards *n*-Tetradecan vernachlässigt. Zunächst sind die Eigenschaften des Katalysators sowie Reaktionsbedingungen in Tabelle 19 zusammengefasst:

<sup>15</sup> Für die Oberflächenkonzentration von Wasserstoff wurde die temperaturabhängige Löslichkeit im jeweiligen Lösungsmittel verwendet; für Citral wurde die Bulkkonzentration gleich der Oberflächenkonzentration gesetzt.

**Tabelle 19: Katalysatoreigenschaften und Reaktionsbedingungen.**

Katalysator	9Ag/SiO <sub>2</sub> -3
Partikeldurchmesser	0,2-0,5 mm <sup>[a]</sup>
Porenradius	3 nm <sup>[a]</sup>
Temperatur	160 °C bzw. 433 K
Wasserstoffpartialdruck	50 bar
Katalysatormasse	0,5 g
Schüttdichte Kieselgel 60	0,46 g cm <sup>-3</sup> <sup>[b]</sup>
V <sub>Lösungsmittel</sub> ( <i>n</i> -Hexan, [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ])	80 mL
V <sub>Citral</sub>	20 mL (17,8 g)
Rührgeschwindigkeit	1200 min <sup>-1</sup>

<sup>[a]</sup> Kieselgel 60, s. BET-Daten unter 4.1.1, <sup>[b]</sup> ChemDAT®, Merck Chemie Datenbank 2006.

Obwohl für viele (organische als auch anorganische) Substanzen physikalische Daten zugänglich sind, so sind für speziellere Moleküle, wie z. B. Citral oder generell ionische Flüssigkeiten, wenige Daten erhältlich. Allerdings gibt es Methoden, um sich diese berechnen zu können. Zur Bestimmung der Diffusivität von Citral werden Größen wie die kritische Temperatur ( $T_c$ ), kritischer Druck ( $p_c$ ), Viskosität ( $\mu$ ) oder Verdampfungsenthalpie  $H^{\text{vap}}$  benötigt; diese sind in Tabelle 20 gelistet. Einige Werte davon wurden von *Mukherjee* übernommen [19,57a] bzw. nach den dort angegebenen Formeln und Referenzen berechnet.

**Tabelle 20: Physikalische und thermodynamische Daten von Citral.**

Größe	Wert	Referenz
Kritische Temperatur, $T_c$	699 K	[19,57a,174]
Kritischer Druck, $p_c$	22,6 atm (22,9 bar)	[19,57a,174]
Viskosität, $\mu$ <sup>[a]</sup>	$2,7 \cdot 10^{-4}$ Pa s	[19,175,176]
Verdampfungsenthalpie, $H^{\text{vap}}$ <sup>[b]</sup>	44,1 kJ mol <sup>-1</sup>	[19,57a,175,177]
Molvolumen am Siedepunkt, $V_{\text{Citral}}$ <sup>[b]</sup>	0,171 m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup>	[19,57a]

<sup>[a]</sup> Bei  $T = 433$  K (s. Anhang 8.3.1), <sup>[b]</sup> am Normalsiedepunkt von Citral,  $T_b = 501$  K.

### System H<sub>2</sub>/Citral/*n*-Hexan/AgSiO<sub>2</sub>

Für Wasserstoff und Citral konnten die effektiven Diffusivitäten nach den oben beschriebenen Gleichungen bestimmt werden. Der Rechenweg sei im Folgenden mit *n*-Hexan als Lösungsmittel aufgezeigt. Zunächst werden die molekularen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Citral und *n*-Hexan bestimmt (Gl. 9).

$$D_{H_2/Citral} = 7,4 \times 10^{-12} \frac{T \sqrt{\varphi_{Citral} M_{Citral}}}{\mu_{Citral} V_{H_2}^{0,6}} m^2 s^{-1}$$

$$D_{H_2/n-Hexan} = 7,4 \times 10^{-12} \frac{T \sqrt{\varphi_{n-Hexan} M_{n-Hexan}}}{\mu_{n-Hexan} V_{H_2}^{0,6}} m^2 s^{-1}$$

Das Molvolumen von Wasserstoff am Siedepunkt ist:  $V_{H_2} = 0,0286 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$  [57a]. Der Lösungsmittelassoziationsparameter  $\varphi$  hat sowohl für Citral als auch für *n*-Hexan einen Wert von Eins [19,57a]. Die Viskosität von *n*-Hexan bei 433 K wurde über eine Korrelationsgleichung (s. Anhang 8.3.2) zu  $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$  bestimmt [161]. Nach Einsetzen der entsprechenden Parameter (Viskosität: in [mPa s], Molvolumen: in [ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ]) erhält man für die Diffusivität von Wasserstoff in Citral bzw. *n*-Hexan  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Der binäre Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in der Mischung Citral/*n*-Hexan lässt sich über Gleichung (10) zu  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnen, wenn die Viskosität der Mischung  $\mu_{\text{mix}}$  über Gleichung (11) ermittelt wurde:

$$D_{H_2/mix} = \frac{\left(1,9 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{s} (2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s})^{0,5}\right)^{0,16} \left(4,3 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{s} (9,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s})^{0,5}\right)^{0,84}}{(1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s})^{0,5}}$$

$$D_{H_2/mix} = 3,8 \cdot 10^{-8} m^2 s^{-1}$$

$$\mu_{\text{mix}} = \mu_{Citral}^{x_{Citral}} \mu_{n-Hexan}^{x_{n-Hexan}} = (2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s})^{0,16} (9,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s})^{0,84} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$$

Der Wert liegt dabei etwas näher an der Diffusivität von Wasserstoff in *n*-Hexan, aufgrund des kleineren Molenbruchs von Citral ( $x_{\text{Citral}} = 0,16$ ).

Für die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von Citral wurde Gleichung (12) angewendet, wobei für die Verdampfungsenthalpie und das Molvolumen (beides am Normalsiedepunkt) von *n*-Hexan  $H_{n\text{-Hexan}}^{\text{vap}} = 29,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $V_{n\text{-Hexan}} = 0,140 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$  eingesetzt wurden [19,57a].

$$D_{\text{Citral} / \text{mix}} = D_{\text{Citral} / n\text{-Hexan}} = 4,4 \times 10^{-15} \frac{433 \text{ K}}{9,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}} \left( \frac{0,140 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}}{0,171 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}} \right)^{1/6} \left( \frac{29,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{44,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \right)^{1/2}$$

$$D_{\text{Citral} / \text{mix}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Somit erhält man für  $D_{\text{Citral} / \text{mix}}$  einen Wert von  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Mit den Bulkdiffusivitäten von Wasserstoff und Citral in der Reaktionsmischung lassen sich über Gleichung (13) jeweils die effektiven Diffusivitäten berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 dargestellt.

**Tabelle 21: Effektive Diffusivitäten für Wasserstoff und Citral in *n*-Hexan bei 433 K.**

Komponente	$r_{\text{Molekül}}^{[a]}$ [nm]	$\lambda = \frac{r_{\text{Molekül}}}{r_{\text{Pore}}}$ [b]	$D_b$ [ $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$D_{\text{eff}}$ [ $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]
Wasserstoff	0,12	0,040	3,8	2,1
Citral	0,39	0,130	1,6	0,4

<sup>[a]</sup> s. Ref. [19,57a], <sup>[b]</sup> Porenradius basierend auf Daten von Kieselgel 60, s. Tabelle 19.

Zur Berechnung des *Weisz-Moduls* sind nun noch die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r$  (pro Katalysatorvolumen), der Radius der Katalysatorpartikel  $R_p$  und die jeweilige Katalysatoroberflächenkonzentration der diffundierenden Komponenten ( $c_{\text{s, H}_2}$ ,  $c_{\text{s, Citral}}$ ) notwendig. Die Konzentrationen der Reaktanden

Wasserstoff und Citral an der Katalysatoroberfläche wurden dabei ihren Konzentrationen in der Bulkphase (*n*-Hexan) gleichgesetzt, da unter 5.2.2.1 gezeigt werden konnte, dass externe Stofftransportlimitierungen aufgrund entsprechender Durchmischung ausgeschlossen werden können. Die Daten sind in Tabelle 22 aufgeführt:

**Tabelle 22: Parameter zur Berechnung des Weisz-Moduls.**

Mittlerer Radius der Katalysatorpartikel, $R_p$ <sup>[a]</sup>	0,0175 cm
Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, $r$ in <i>n</i> -Hexan <sup>[b]</sup>	$9,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-3}_{\text{Kat}}$
Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, $r$ in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ <sup>[b]</sup>	$6,57 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-3}_{\text{Kat}}$
Wasserstoffkonzentration in <i>n</i> -Hexan, $c_{s, \text{H}_2}$ <sup>[c]</sup>	$7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$
Wasserstoffkonzentration in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , $c_{s, \text{H}_2}$ <sup>[d]</sup>	$1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$
Citralkonzentration	$1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$

<sup>[a]</sup> Mittelwert, da Kieselgel 60 in der Kornfraktion 0,2-0,5 mm als Träger eingesetzt wurde, s. Tabelle 19, <sup>[b]</sup>  $r$  wurde über die von 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 erzielten initialen TOFs mit *n*-Hexan ( $0,073 \text{ s}^{-1}$ ) und  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ( $0,052 \text{ s}^{-1}$ ) als Lösungsmittel nach den Daten in Abbildung 61 pro Katalysatorvolumen ( $0,5 \text{ g Katalysator} = 1,09 \text{ cm}^3$  ( $m_{\text{Kat}}/(\text{Schüttdichte Kieselgel 60})$ ), s. Tabelle 19) berechnet, <sup>[c]</sup> extrapolierte Wasserstoffkonzentration in *n*-Hexan bei 50 bar H<sub>2</sub> und 433 K nach Ref. [14b], <sup>[d]</sup> Wert für  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  bei 49 bar und 413 K nach Ref. [166].

Somit ergibt sich nach Gleichung (7) für das *Weisz-Prater-Kriterium*:

$$\Psi_{WP, \text{H}_2} = \frac{\left(9,32 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^3}\right) (0,0175 \text{ cm})^2}{\left(7,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right) \left(2,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)} = 0,019 \ll 0,3$$

$$\text{bzw. } \Psi_{WP, \text{Citral}} = \frac{\left(9,32 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^3}\right) (0,0175 \text{ cm})^2}{\left(1,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right) \left(0,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)} = 0,066 \ll 0,3$$

Das Kriterium für  $\Psi_{WP} < 0,3$  ist somit erfüllt; die Abschätzung deutet ebenso wie der *Madon-Boudart-Test* (Kapitel 5.2.2.1) darauf hin, dass die Reaktion nicht durch Diffusion limitiert ist.

### System H<sub>2</sub>/Citral/[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]/AgSiO<sub>2</sub>

Für die ionische Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] mussten die Parameter Viskosität, Verdampfungsenthalpie und Molvolumen ermittelt werden (s. Tabelle 23).

**Tabelle 23: Physikalische und thermodynamische Daten von [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].**

Größe	Wert	Referenz
Viskosität, $\mu$ <sup>[a]</sup>	$2,96 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$	[178]
Verdampfungsenthalpie, $H^{\text{vap}}$ <sup>[b]</sup>	$142 \text{ kJ mol}^{-1}$	[179]
Molvolumen, $V_{\text{IL}}$	$0,258 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$	[180]

<sup>[a]</sup> Bei  $T = 433 \text{ K}$ , s. Anhang 8.3.3, <sup>[b]</sup> Mittelwert aus Werten für  $298 \text{ K}$  und  $577,8 \text{ K}$ ,  $1 \text{ bar}$  [179].

Die Viskosität von [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] bei  $433 \text{ K}$  wurde entsprechend den Arbeiten von *Watanabe et al.* [178] über eine *Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung* [181] berechnet (s. Kapitel 8.3.3). Das Molvolumen der ionischen Flüssigkeit wurde über die Addition der Einzelmolvolumina von Kation und Anion erhalten [180]. Die Werte in Tabelle 23 sind dabei in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten anderer Autoren [182].

Die Abschätzung der Diffusivität von Wasserstoff in der ionischen Flüssigkeit erfolgte analog zu Citral und *n*-Hexan über Gleichung (9) ([C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] = IL):

$$D_{\text{H}_2/\text{IL}} = 7,4 \times 10^{-12} \frac{T \sqrt{\varphi_{\text{IL}} M_{\text{IL}}}}{\mu_{\text{IL}} V_{\text{H}_2}^{0,6}} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Obwohl in der Literatur diskutiert wird, dass ionische Flüssigkeiten Polaritäten kurzkettiger Alkohole aufweisen [114a], so deutet die Permittivität von

[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (~ 11-12) eher auf eine mäßig polare Flüssigkeit hin [113,160b]. Aus diesem Grund wird für den Lösungsmittelassoziationsparameter  $\varphi = 1$  verwendet. Mit der Molmasse der ionischen Flüssigkeit von 419,37 g mol<sup>-1</sup> resultiert für  $D_{H_2/IL} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Zur Berechnung der Viskosität von Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten eignet sich Gleichung (11) nach *Maginn et al.* allerdings nicht [182b], da ideales Verhalten vorausgesetzt und keine Wechselwirkung der Flüssigkeiten untereinander berücksichtigt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Einführung eines empirischen Interaktionsparameters G, der die Nichtidealität berücksichtigt, zu besseren Ergebnissen führte (Gl. 14); für Kohlenwasserstoffe wurde dabei ein Wert für G von ~ 0,5 ermittelt [183].

$$\mu_{mix} = x_1 \ln \mu_1 + x_2 \mu_2 + 2x_1 x_2 G \quad (14)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in der Mischung Citral/[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] errechnet sich nach Gleichung (10) somit zu  $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , wenn für G in Gleichung (14) 0,5 eingesetzt wird, auch wenn Citral kein reiner Kohlenwasserstoff ist (Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O).

$$D_{H_2/mix} = \frac{\left(1,9 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} (2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s})^{0,5}\right)^{0,3} \left(3,0 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} (2,96 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s})^{0,5}\right)^{0,7}}{(1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s})^{0,5}}$$

$$D_{H_2/mix} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Citral in der ionischen Flüssigkeit nach Gleichung (12) sollte fehlerbehaftet sein, da sie eigentlich nur für nichtelektrolytische Lösungsmittel vorgesehen ist [57a]. Da jedoch in der Literatur für ILs bereits Daten über Verdampfungsenthalpien ( $H^{\text{vap}}$ ) zur Verfügung stehen (s. Tabelle 23 bzw. [179]), wurde die Diffusivität über Gleichung (12) und zum Vergleich ebenso via Gleichung (15) bestimmt, die für verdünnte Lösungen mit Wasser als Lösungsmittel angewendet werden kann [57a].

$$D_{Citral / mix} = D_{Citral / IL} (m^2 / s) = \frac{8,621 \times 10^{-14}}{\mu_{IL}^{1,14} \cdot V_{Citral}^{0,589}} \quad (15)$$

Auch für diese Beziehung gilt, dass für den diffundierenden Stoff ein Molenbruch  $< 0,1$  vorliegen sollte. Die Versuche mit ionischer Flüssigkeit wurden jedoch in annähernd gleicher Konzentration wie die mit organischem Lösungsmittel durchgeführt bzw. es kamen die gleichen Volumina zum Einsatz (80 mL). Aufgrund des deutlich höheren Molekulargewichts von  $[C_4mim][NTf_2]$  wird die Bedingung von  $x < 0,1$  nicht erfüllt und mit  $x_{Citral} = 0,3$  ist hier eine deutliche Abweichung vorhanden. Allerdings müssen im Vergleich zur Abschätzung mit *n*-Hexan weder *n*-Tetradecan (es wurde keines verwendet) noch der Argonpartialdruck vernachlässigt werden; der Ar-Vordruck ist nur dann nötig, wenn ein Lösungsmittel über seinen Siedepunkt hinaus erhitzt wird, was bei der ionischen Flüssigkeit nicht der Fall war. Die Ergebnisse der beiden Gleichungen (Gl. 12 bzw. Gl. 15) sind im Folgenden dargestellt:

$$D_{Citral / mix} = D_{Citral / IL} = 4,4 \times 10^{-15} \frac{433 \text{ K}}{2,96 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}} \left( \frac{0,258 \frac{m^3}{kmol}}{0,171 \frac{m^3}{kmol}} \right)^{1/6} \left( \frac{142 \frac{kJ}{mol}}{44,1 \frac{kJ}{mol}} \right)^{1/2}$$

$$D_{Citral / mix} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{Citral / mix} = D_{Citral / IL} = \frac{8,621 \times 10^{-14}}{(2,96 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s})^{1,14} \cdot \left( 0,171 \frac{m^3}{kmol} \right)^{0,589}} = 0,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Gleichung (15) – eigentlich für wässrige Lösungen vorgesehen – liefert einen um ca. eine Größenordnung niedrigeren Wert für die Diffusivität von Citral in der Mischung. Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  von Wasserstoff und Citral in der ionischen Flüssigkeit lässt sich analog zu *n*-Hexan über Gleichung (13) berechnen. Die Ergebnisse sind – zusammen mit den Bulkdifusivitäten der beiden Komponenten – in Tabelle 24 aufgeführt.



**Tabelle 24: Effektive Diffusivitäten für Wasserstoff und Citral in  $[C_4mim][NTf_2]$  bei 433 K.**

Komponente	$r_{\text{Molekül}}$ [nm]	$\lambda = \frac{r_{\text{Molekül}}}{r_{\text{Pore}}}$	$D_b$ [ $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$D_{\text{eff}}$ [ $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]
Wasserstoff	0,12	0,040	4,7	2,6
Citral	0,39	0,130	1,2 <sup>[a]</sup>	0,3
			0,2 <sup>[b]</sup>	0,045

<sup>[a]</sup> Verwendung von Gl. (12), <sup>[b]</sup> Verwendung von Gl. (15).

Für das *Weisz-Modul* von Wasserstoff ergibt sich, wenn für die Wasserstoffkonzentration ein Wert von  $1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$  angenommen wird, der von *Maurer et al.* für  $[C_6mim][NTf_2]$  bei 49 bar und 413 K bestimmt wurde [166], folgender Wert:

$$\Psi_{WP, H_2} = \frac{\left(6,55 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^3}\right) (0,0175 \text{ cm})^2}{\left(1,27 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right) \left(2,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)} = 0,608$$

Für Citral ergeben sich folgende *Weisz-Module*:

$$\Psi_{WP, \text{Citral}} = \frac{\left(6,55 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^3}\right) (0,0175 \text{ cm})^2}{\left(1,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right) \left(0,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)} = 0,608$$

$$\Psi_{WP, \text{Citral}} = \frac{\left(6,55 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^3}\right) (0,0175 \text{ cm})^2}{\left(1,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right) \left(0,045 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)} = 4,037$$

Für das *Weisz-Prater-Kriterium* resultieren sowohl für Wasserstoff als auch Citral (unabhängig von der verwendeten Gleichung) Werte im Grenzbereich zwischen 0,3 und 6, wenn die ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel fungiert. In Kapitel 5.2

konnte gezeigt werden, dass in den ionischen Flüssigkeiten (mit Ausnahme von [C<sub>4</sub>mim][DCA]) immer ein geringerer Umsatz als in *n*-Hexan verzeichnet wurde. Somit lässt sich zwanglos behaupten, dass die Ergebnisse für das *Weisz-Modul* im zu erwartenden Bereich liegen.

Obwohl einige Näherungen getroffen werden mussten, konnten erstmalig über die für organische Lösungsmittel etablierten Gleichungen Diffusionskoeffizienten und schließlich das *Weisz-Modul* abgeschätzt werden. Problematisch ist, dass speziell für die ionischen Flüssigkeiten bzw. Mischungen mit organischen Verbindungen wie Citral keine Daten wie beispielsweise Viskosität verfügbar sind und daher keine exakten Werte berechnet werden können. Des Weiteren sind die verwendeten Korrelationsgleichungen (wie z. B. *Wilke-Chang*) nicht auf der Basis ionischer Flüssigkeiten erstellt worden. Dennoch weisen die Ergebnisse der Gleichungen beim Einsatz von ionischen Flüssigkeiten auf eine Stofftransportlimitierung hin, was mit den experimentellen Daten in guter Übereinstimmung ist.

#### **5.2.6.2 Vergleich von effektiven Diffusivitäten für Wasserstoff und Citral in ionischen Flüssigkeiten mit Literaturwerten**

*Mikkola et al.* [184] berechneten ebenfalls Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff und Citral, allerdings für ein SILCA-System (IL-Film von [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] auf einem Pd/ACC-Katalysator, s. Kapitel 2.6.2.2). Auch hier wurde u. a. die *Wilke-Chang-Gleichung* verwendet, allerdings in einer modifizierten Form, in der an Stelle des Lösungsmittelassoziationsparameters  $\phi$  ein Faktor  $\alpha$  eingeführt wurde, um neben der Assoziation die Größe der Moleküle zu berücksichtigen. In einem weiteren Ansatz wurden Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff und Citral ausgehend von Literaturdaten für Sauerstoff und 1,3-Butadien (bei 303 K) [185] in [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] ermittelt; d. h., auch hier mussten einige Näherungen getroffen werden. Über letztere Methode wurden für Wasserstoff und Citral Diffusivitäten von  $0,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $0,04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnet. Statt der Gleichung von *Ternan* (Gl. 13) wurde  $D_{\text{eff}}$  über folgende Beziehung ermittelt:

$$D_{\text{eff}} = D_b \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (16)$$

Dabei sind  $\varepsilon_p$  die Porosität (Verhältnis von Hohlraum- zum Gesamtvolumen) und  $\tau_p$  Tortuosität (Maß für die Gewundenheit der Transportwege in den Poren) des Katalysators. Für die beiden Größen wurden Werte von 0,5 bzw. 3 eingesetzt. Die Simulation von  $D_{\text{eff}}$  bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, variierender Filmdicke der ionischen Flüssigkeit (1 nm-20  $\mu\text{m}$ ) und zu verschiedenen Reaktionszeiten lieferte jeweils kaum abweichende Ergebnisse, unabhängig davon, welches Modell gewählt wurde [184]. Bei 423 K, 30 bar Wasserstoffdruck und einer IL-Filmdicke von 20  $\mu\text{m}$  wurden z. B. für Wasserstoff  $D_{\text{eff}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und für Citral  $D_{\text{eff}} = 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ermittelt (Tabelle 24).

**Tabelle 25: Vergleich der Diffusivitäten mit Literaturdaten.**

Komponente	$D_{\text{eff}} [10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}]^{[a]}$ [C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	$D_{\text{eff}} [10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}]^{[b]}$ [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]
Wasserstoff	10	2,6
Citral	0,33	0,3 0,045

<sup>[a]</sup> 423 K, 30 bar Wasserstoffdruck, Ref. [184], <sup>[b]</sup> eigene Ergebnisse, s. Tabelle 24, S. 132.

Vergleicht man diese mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werten, so lässt sich erkennen, dass die Diffusivität von Citral in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], die ausgehend von Gleichung (12) berechnet wurde, sehr gut mit den Literaturdaten übereinstimmt. Im Falle von Wasserstoff unterscheiden sich diese um einen Faktor von vier.

Nachdem nun die Eigenschaften von geträgerten Silberkatalysatoren sowie Lösungsmittelleffekte beim Einsatz von Ag/SiO<sub>2</sub> und – vergleichend – für Pd/C in der Citralhydrierung untersucht wurden, sollen im folgenden Abschnitt die Ergebnisse für Polyanilin als Trägermaterial für Heterogenkatalysatoren vorgestellt werden.

### 5.3 Polyanilin als Trägermaterial in der Citralhydrierung

Polyanilin ist als Material von großem Interesse, da es gegenüber Umwelteinflüssen sehr stabil ist, einen hohen Leitfähigkeitsbereich und gute thermische Stabilität aufweist sowie, speziell in dotierter Form, hohe Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Solventien besitzt. Aus diesem Grund sollte es ein geeignetes Trägermaterial für katalytische Prozesse in Gas- und Flüssigphase sein [143]. Darüber hinaus hat Polyanilin im Vergleich zu anderen Polymeren (wie z. B. Polystyrol) den Vorteil, dass die Stickstoffatome im Rückgrat des Polymers als „Ankerplätze“ für Metallkomplexe dienen können und so zu vororganisierten Metall-Polyanilinkomplexen führen, die, nach entsprechender Vorbehandlung des Hybridmaterials, hochdisperse Partikel ergeben.

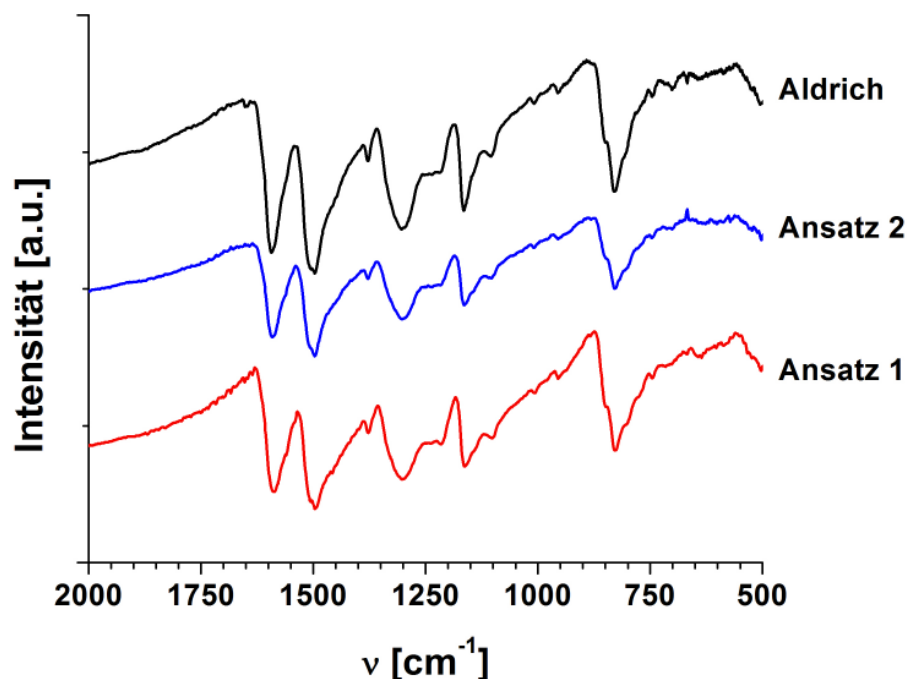
In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die generelle Machbarkeit der Synthese von aktiven und selektiven PANI-Katalysatoren mit Gold als Aktivmetall untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen und um die Rolle des Polyanilins als Trägermaterial besser verstehen zu können, wurde in einer weiteren Synthese- und Versuchsreihe mit Platin auf ein konventionelles, typisches Hydriermetall zurückgegriffen, das für eine detailliertere Untersuchung der Metall-Polyanilin-Wechselwirkung prädestiniert erscheint. Der Grund dafür ist, dass es, wie unter 2.3.3 erwähnt, bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden unter den Metallen der Gruppe VIII sowohl Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen als auch zu den gesättigten Aldehyden aufweist.

Die verschiedenen Strukturen des Polyanilins (s. Abbildung 19) sollten nun, bei geschickter Kombination von Metallvorläuferverbindung und Syntheseroute, die Möglichkeit eines zielgerichteten Designs von neuartigen Katalysatoren bieten, mit deren Hilfe beispielsweise die intramolekulare Selektivität der Hydrierung von mehrfach ungesättigten Verbindungen gesteuert werden könnte [143].

#### 5.3.1 Charakterisierung von Polyanilin

Das Polyanilin aus eigener Herstellung (s. 4.1.2) wurde mittels Infrarotspektroskopie untersucht, als Referenz diente kommerziell erworbenes PANI.

Über die Bandenlage der chinoiden und benzoiden Gruppen lässt sich gut erkennen, ob sich das gewünschte Polymer gebildet hat.



**Abbildung 76:** IR-Spektrogramme verschiedener PANI-Chargen.

Die für Polyanilin charakteristischen Banden (bereits unter Referenz [140] beschrieben) resultieren aus den Streckschwingungen der chinoiden ( $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ ,  $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) und benzoiden ( $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ ,  $\sim 1496 \text{ cm}^{-1}$ ) Repetiereinheiten des PANI-Rückgrats. Aus Abbildung 76 ist zu erkennen, dass die beiden eigens hergestellten PANI-Chargen nahezu identisch mit der kommerziellen Probe sind. In Tabelle 26 sind die wichtigsten Signale aufgeführt und entsprechend Referenz [186] Schwingungsmoden zugeordnet.

**Tabelle 26:** Charakteristische IR-Banden von Polyanilin, Feststoffprobe als KBr-Pressling.

	PANI-1. Ansatz	PANI-2. Ansatz	PANI-Aldrich
$\nu_{\text{N}=\text{Q}=\text{N}} [\text{cm}^{-1}]$	1587	1590	1593
$\nu_{\text{N}-\text{B}-\text{N}} [\text{cm}^{-1}]$	1496	1497	1496
$\nu_{\text{Q}-\text{N}-\text{B}} [\text{cm}^{-1}]$	1378	1383	1387
$\nu_{\text{CH}} [\text{cm}^{-1}]$	1163	1164	1165

Physisorptionsuntersuchungen sollten Aufschluss über die spezifische Oberfläche und die Poreneigenschaften des Materials geben. Dazu wurden die beiden Chargen aus eigener Synthese sowie zwei kommerzielle Chargen untersucht. Aus Tabelle 27 wird ersichtlich, dass die spezifische Oberfläche im Vergleich zu gängigen Trägermaterialien wie Siliciumdioxid oder Aktivkohle um ein bis zwei Größenordnungen geringer ist und im Bereich von ca. 20-40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> liegt.

**Tabelle 27: Physisorptionsuntersuchung verschiedener PANI-Chargen.**

	<b>S<sub>OF</sub> [m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>]</b>	<b>V<sub>Pore</sub> [mL g<sup>-1</sup>]</b>	<b>d<sub>Pore</sub> [nm]</b>
PANI-1. Ansatz	22	0,11	19
PANI-2. Ansatz	30	0,12	16
PANI-Aldrich	38	0,18	18
PANI-Aldrich	37	0,23	24

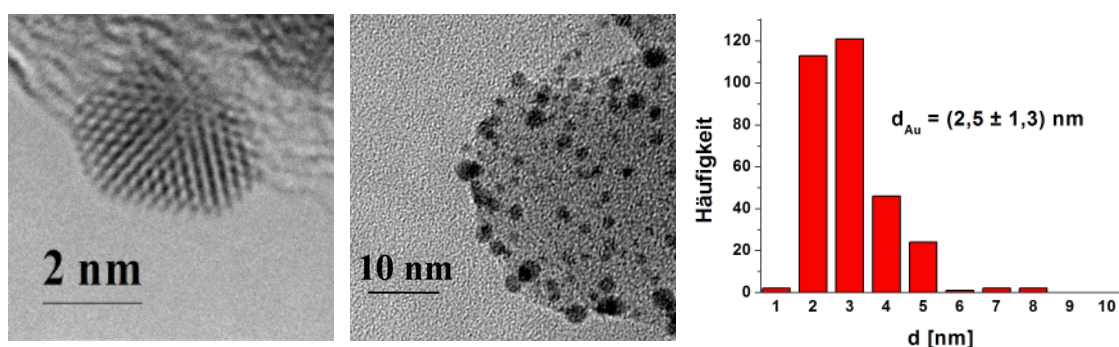
Die kommerziellen Chargen von *Aldrich* zeigen im Vergleich zu dem selbst hergestellten Polyanilin geringfügig größere Oberflächen und Porenvolumina.

### **5.3.2 Goldkatalysatoren**

#### **5.3.2.1 Charakterisierung**

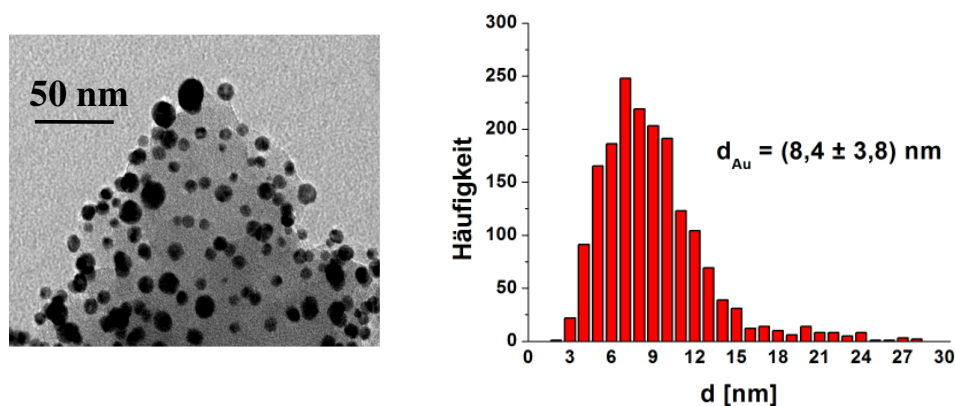
Die Goldsol-Methode wurde bereits erfolgreich für die Synthese von Au/C-Katalysatoren eingesetzt [187] und erscheint daher als sinnvoller Ansatz für die Präparation von Au/PANI-Materialien, da zunächst präformierte Metallnanopartikel hergestellt und anschließend auf einem Trägermaterial aufgebracht werden können. Die ICP-Analysen bestätigen, dass nahezu das gesamte Metall auf dem Träger adsorbiert wurde (s. Tabelle 29). Die Untersuchungen mittels HRTEM zeigen eine homogene Verteilung der Goldnanopartikel auf dem Träger mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 2-3 nm für die unbehandelten Katalysatoren Au/PANI-1 und Au/PANI-2 (s. Tabelle 29). In Abbildung 77 sind TEM-Aufnahmen und die Partikelgrößenverteilung von Au/PANI-2 dargestellt.

Die Mehrheit der Partikel erweist sich dabei als facettierte, kristalline Mehrfachzwillingspartikel (MTPs, *multiply twinned particles*). Aus beiden bisherigen Charakterisierungen lässt sich daher schließen, dass die Immobilisierung präformierter Goldnanopartikel nicht nur eine geeignete Methode zur Synthese von geträgerten Oxid- und Kohlenstoff-basierenden Katalysatoren ist, sondern auch bisher nicht beschriebene, hochdisperse (Dispersität bis zu 50%; Berechnung s. 8.2, S. 183) Au/PANI-Materialien über diese Route zugänglich sind [142].



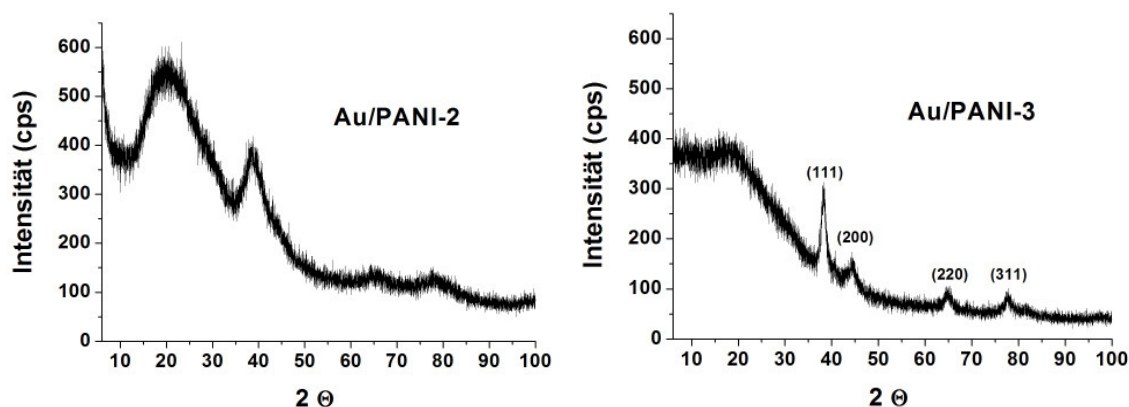
**Abbildung 77:** HRTEM (links) und Übersichtsaufnahme (Mitte) von Au/PANI-2; (rechts) Partikelgrößenverteilung [142].

Für den Katalysator Au/PANI-3, der einer Vorbehandlung bei 350 °C in Stickstoff und Wasserstoff unterzogen wurde, wurden via TEM mit  $(8,4 \pm 3,8) \text{ nm}$  ein etwas größerer Partikeldurchmesser bestimmt (s. Abbildung 78). Es wird angenommen, dass der Temperatureinfluss zu einem Sintern der Goldpartikel führte.



**Abbildung 78:** TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Au/PANI-3.

In den Röntgendiffraktogrammen (XRD) wurde für Au/PANI-2 und Au/PANI-3 eine Linienverbreiterung beobachtet (s. Abbildung 79).



**Abbildung 79:** XRD-Aufnahmen von Au/PANI-2 (links) und Au/PANI-3 (rechts).

Die über die *Scherrer-Gleichung* berechneten Durchmesser der Goldkristallite sind dabei in guter Übereinstimmung mit den TEM-Ergebnissen (s. Tabelle 28).

**Tabelle 28:** Vergleich der Partikelgrößen aus XRD und TEM.

code	Au/PANI-2	Au/PANI-3
$d_{\text{Au}}$ (XRD) [nm]	12	3
$d_{\text{Au}}$ (TEM) [nm]	$8,4 \pm 3,8$	$2,5 \pm 1,3$

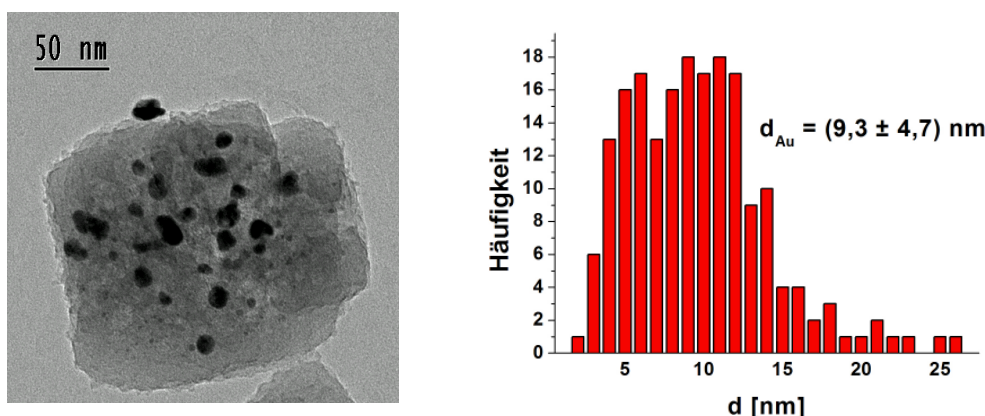
Der metallische Zustand des abgeschiedenen Goldes auf Polyanilin wurde über Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt (Bindungsenergie, BE: Au  $4d_{5/2}$  = 335,0 eV, Au  $4f_{7/2}$  = 84,7 eV). Der Unterschied zwischen dem letztgenannten Wert und der BE von Bulkgold von 84,0 eV [188] wird den sehr kleinen Partikelgrößen zugeschrieben, entsprechend der Vergrößerung der BE mit geringer werdender Goldpartikelgröße [189].

Der N 1s-Zustand im Spektrum der Au/PANI-Katalysatoren weist einen Peak bei 398,8 eV auf, der nicht zweifelsfrei einem Imin- ( $[=N-]$ , BE = 398,0 eV) oder Aminstickstoff ( $[NH-]$ , BE = 399,5 eV) zugeordnet werden kann [99d]. Nach einer reduktiven Vorbehandlung von Au/PANI in Wasserstoff (bei 160 °C) wird



die N 1s-Bindungsenergie zu 399,5 eV verschoben, was auf das Vorliegen der *Leucoemeraldinform* von PANI (d. h.  $x = 1$  in Abbildung 18) hinweist.

Die Methode der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) von Gold auf oxidischen Trägermaterialien erzeugte hochdisperse Katalysatoren mit mittleren Partikelgrößen im Bereich von  $(1,4 \pm 0,3)$  nm [190]. Auch auf Polyanilin gelang es, Goldpartikel abzuscheiden, wie Abbildung 80 für Au/PANI-4 zeigt.



**Abbildung 80: TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Au/PANI-4.**

Bei einer Vorbehandlung im Formierofen zeigte sich jedoch, dass der Goldprecursor zumindest nicht vollständig auf dem Träger zersetzt wurde, da sich an der Wandung des Formierrohres ein Goldfilm abschied. Der Grund dafür ist wohl das Fehlen von Oberflächengruppen (z. B. Hydroxygruppen) bei PANI im Vergleich zu oxidischen Materialien wie Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, an denen der Precursor chemisch gebunden zersetzt werden kann.

### 5.3.2.2 Katalytische Eigenschaften von Gold/Polyanilin

Die katalytische Performance der Au/PANI-Katalysatoren wurde in der – bisher für solche Systeme noch nicht beschriebenen – Hydrierung von Citral getestet und die Ergebnisse sind in Tabelle 29 zusammengefasst [142]. Der Vergleich der Katalysatoren (erreichter Umsatz nach 260 min und Selektivitäten bei 30% Umsatz) zeigt, dass ausschließlich die Sol-Katalysatoren (Au/PANI-1 bis 3) sehr

gute Ergebnisse in der Hydrierung liefern, da neben hohem Umsatz von bis zu 93% (Au/PANI-2, s. Abbildung 81 oben) auch hohe Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen ( $S_{UOL,max} = 76\%$ ) erzielt werden konnten. Au/PANI-4 (CVD) zeigt einen deutlich geringeren Umsatz nach 260 min und hauptsächlich Nebenprodukte; daher erscheint die Methode ungeeignet für aktive und selektive Au/PANI-Katalysatoren.

**Tabelle 29: Ergebnisse für Au/PANI-Katalysatoren in der Citralhydrierung,  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(H_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 2,0\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 0,56\text{ M}$ , Lösungsmittel: *n*-Hexan.**

$w_{Au}$ [Ma.-%]	code	$d_{Au}$ [nm]	$X_{Citral}^{[a]}$ [%]	$S^{30}\text{ [%]}^{[b]}$		
				UOL	CAL	Andere <sup>[c]</sup>
4,6	Au/PANI-1 <sup>[d]</sup>	$2,9 \pm 1,9$	83	66	26	8
6,1	Au/PANI-2	$2,5 \pm 1,3$	93	76	23	1
6,1	Au/PANI-2R <sup>[e]</sup>	–	86	57	14	29
5,1	Au/PANI-3	$8,4 \pm 3,8$	70	64	9	27
–	Au/PANI-4	$9,3 \pm 4,7$	30	37	13	50

<sup>[a]</sup> Umsatz Citral nach 260 min, <sup>[b]</sup>  $S^{30}$  = Selektivität bei 30% Umsatz, <sup>[c]</sup> Summe andere Produkte (Citronellol und nicht identifizierte Produkte), <sup>[d]</sup> 1,5 g Katalysator, <sup>[e]</sup> Recycling von Au/PANI-2.

Aus dem Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Au/PANI-2 (s. Abbildung 81 unten) wird ersichtlich, dass mit steigendem Umsatz bzw. längerer Reaktionsdauer die anfänglich hohe Selektivität zu Geraniol/Nerol von 76% ( $X_{Citral} = 30\%$ ) auf 54% ( $X_{Citral} = 90\%$ ) abnimmt, diese aber immer noch die Hauptprodukte darstellen.

Au/PANI-2 wurde nach der Reaktion mit *n*-Hexan gewaschen, die Goldpartikel der Ausbauprobe mittels TEM untersucht (s. Abbildung 82) und anschließend erneut in der Katalyse eingesetzt (Au/PANI-2R, s. Tabelle 29 und Abbildung 83). Die Untersuchung zeigt keine sichtbare Veränderung; der mittlere Partikeldurchmesser verändert sich nur geringfügig von ursprünglich ( $2,5 \pm 1,3$ ) nm auf ( $3,0 \pm 1,3$ ) nm [142]. Die geringeren Selektivitäten und der etwas verminderte Umsatz sind möglicherweise (trotz Waschung) auf adsorbierte Komponenten des ersten Versuchs zurückzuführen.

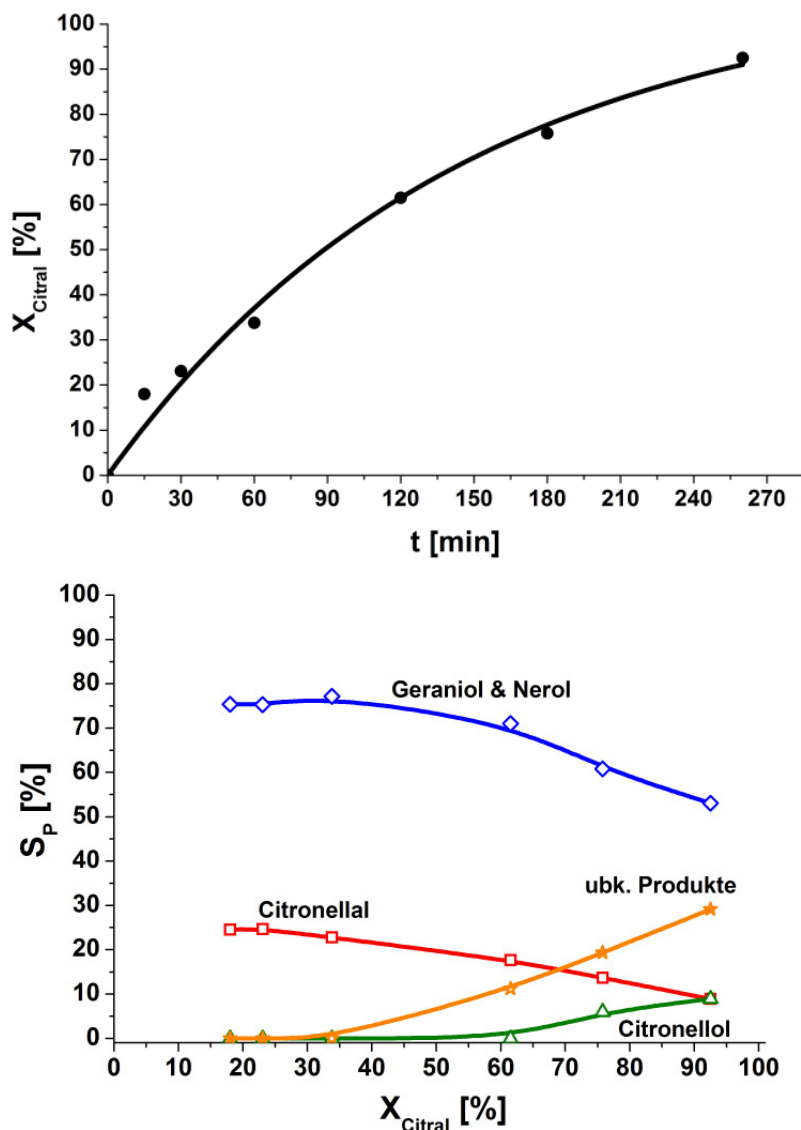


Abbildung 81: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Au/PANI-2 in n-Hexan,  $T = 160$  °C,  $p(\text{H}_2) = 70$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 2,0$  g,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56$  M.

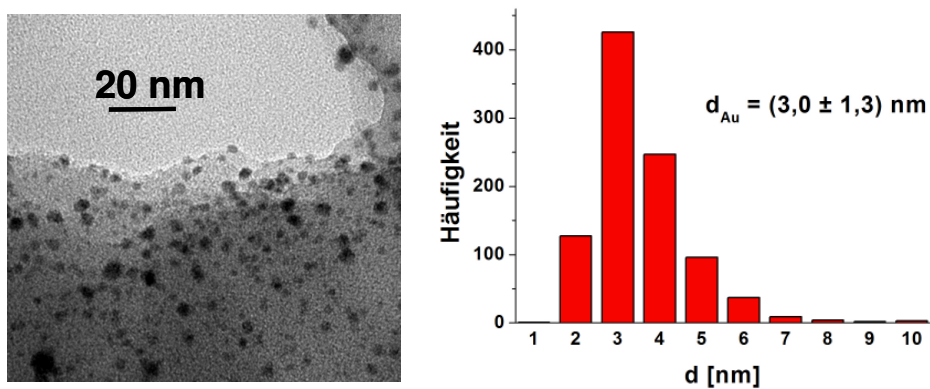
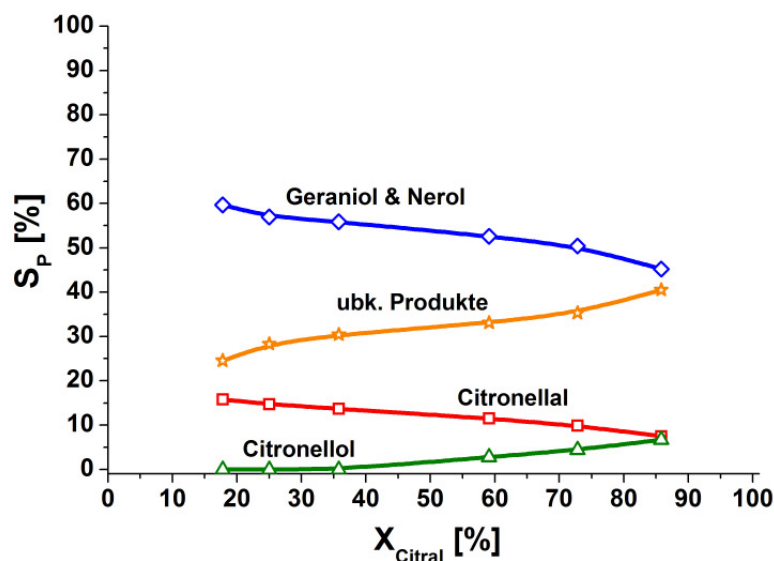


Abbildung 82: TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Au/PANI-2R.



**Abbildung 83:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Au/PANI-2R in n-Hexan,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 2,0\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .

Es ist beachtlich, dass Au/PANI-Katalysatoren hohe Aktivitäten in der Hydrierung von Citral zeigen. Basierend auf die experimentell erhaltenen Umsatz-Zeit-Verläufe und den mittleren Goldpartikeldurchmesser wurden TOFs zwischen  $0,05\text{--}0,1\text{ s}^{-1}$  unter der Annahme eines Zwiebelzellenmodells (s. 8.2, S. 183) berechnet [142,158]. Während Goldkatalysatoren auf klassischen Trägern wie Kohle nahezu inaktiv in der Citralhydrierung sind, konnte bisher nur Au auf einem Eisenoxy-hydroxid zu hohen Aktivitäten als auch Selektivitäten führen [75,76], was indirekt dem promotierenden Effekt von Eisen, welches die Carbonylgruppe aktiviert und gleichzeitig die Elektronendichte der Goldnanopartikel erhöht (siehe unter 2.4), zugesprochen werden kann.

Gemäß den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen scheint PANI nun die Rolle des Ladungsdonators zu übernehmen, was sich mit den Arbeiten von Kaner *et al.* deckt [93], die einen Ladungstransfer vom Imin-Stickstoff des PANI zu Goldnanopartikeln via XPS und Raman-Spektroskopie nachweisen konnten. Somit ist es ein geeignetes Trägermaterial für die Hydrierung von Citral, da es durch den Elektronentransfer zu Gold den hydridischen Charakter des chemisorbierten Wasserstoffs erhöht und dadurch die Rate der nukleophilen Addition eines  $\text{H}^-$  an das positiv geladene Carbonylkohlenstoffatom steigert [142]. Die dissoziative Chemisorption von  $\text{H}_2$  ist neben der Adsorption des

organischen Substrats ein essentieller erster Schritt in heterogen katalysierten Hydrierungen. Sehr kleine Goldpartikel, etwa in der Größenordnung dieser Studie, sind notwendig, damit geeignete Positionen an Ecken und Kanten generiert werden, um Wasserstoff zu dissoziieren, was durch *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), Chemisorptions- und H/D Austausch-Experimente nachgewiesen wurde [191].

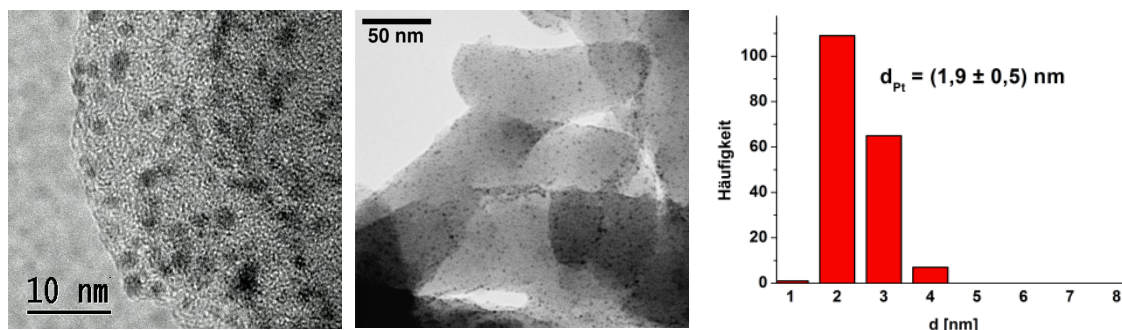
### **5.3.3 Platinkatalysatoren**

Die wesentliche Überlegung, dass über eine Manipulation des Aktivmetalls durch strukturellen Einfluss des Trägermaterials (über elektronische und/oder sterische Effekte) die intramolekulare Selektivität gesteuert werden könnte, führte dazu, neben Gold auch Platin als Metallkomponente einzusetzen [143]. Wie bereits erwähnt, können die Stickstoffatome des Polyanilins als „Ankerplätze“ für Metallkomplexe (wie die des Platins) dienen. Daher ist zu erwarten, dass Pt/PANI-Katalysatoren, die über den Kontakt von Polyanilin mit Platinkomplexen hergestellt wurden, andere katalytische Eigenschaften aufweisen, als immobilisierte präformierte Metallpartikel. Für die Synthese der Pt/PANI-Katalysatoren wurden daher zwei verschiedene Herangehensweisen gewählt, nämlich zum einen die Immobilisierung präformierter nanoskaliger Pt-Kolloide auf Polyanilin (Sol-Methode) und zum anderen die Fällung des Pt-Precursors auf das in basischem Medium suspendierte Polyanilin mit nachfolgender Flüssigphasenbehandlung mittels Formalin (*deposition-precipitation*, DP). Die resultierenden Katalysatoren wurden mittels ICP-OES, TEM, XPS und EXAFS charakterisiert. Die Eignung dieser neuartigen Hydrierkatalysatoren wurde mit herkömmlichen Pt-Träger-Katalysatoren auf Basis von SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aktivkohle sowie Graphit verglichen.

#### **5.3.3.1 Charakterisierung der Platinnanopartikel**

Mit beiden Syntheserouten gelingt die Herstellung hochdisperser Pt/PANI-Katalysatoren, wie Abbildung 84 am Beispiel von Pt/PANI-3 (DP-Methode) zeigt;

die sichtbaren Platinnanopartikel liegen homogen verteilt auf dem Träger vor und weisen mit einer mittleren Partikelgröße von  $(1,9 \pm 0,5)$  nm neben der hohen Dispersität von 58% zugleich eine sehr enge Größenverteilung auf.



**Abbildung 84: TEM-Bilder und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Pt/PANI-3.**

Gleiches gilt auch für die über die Sol-Methode synthetisierten Pt/PANI-Katalysatoren (s. Tabelle 30,  $d_{Pt} = (1,6 \pm 0,4)$  nm bzw.  $(3,7 \pm 1,4)$  nm, abhängig vom Metallgehalt). Es resultieren Platin-Dispersitäten auf Polyanilin von bis zu 64%. Dabei stellen die erzielten Partikelgrößen die kleinsten dar, über die bisher in der Literatur berichtet wurde [143]. Bei Synthesen zu Pt/PANI-Materialien, in denen Platin elektrochemisch auf Polyanilinfilme aufgebracht [94a] oder über die chemische Oxidation von Anilin durch  $[PtCl_6]^{2-}$  [94b] hergestellt wurde, resultierten jeweils deutlich größere Partikel im Bereich von (200 nm – 1  $\mu$ m bzw. 0,5 – 1  $\mu$ m).

Eine genauere Analyse der Partikel von Pt/PANI-3 mittels HRTEM offenbarte, dass mehrere unterschiedliche Netzebenenabstände vorliegen. Obwohl größenabhängige Gitterkontraktionen von bis zu 10% für geträgerte Platinnanopartikel gut bekannt sind [192], konnten die ausgemessenen d-Werte einer hydratisierten Platinoxidspezies ( $PtO_2 \cdot H_2O$ ) zugeordnet werden [193].

### 5.3.3.2 Katalytische Eigenschaften von Platin/Polyanilin

Um die katalytischen Eigenschaften der Pt/PANI-Katalysatoren bewerten zu können, wurde Pt auch auf den klassischen Trägermaterialien  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Aktivkohle und Graphit präpariert und in der Hydrierung von Citral getestet. Die Resultate aller Untersuchungen sind in Tabelle 30 aufgeführt. Da es sich bei der

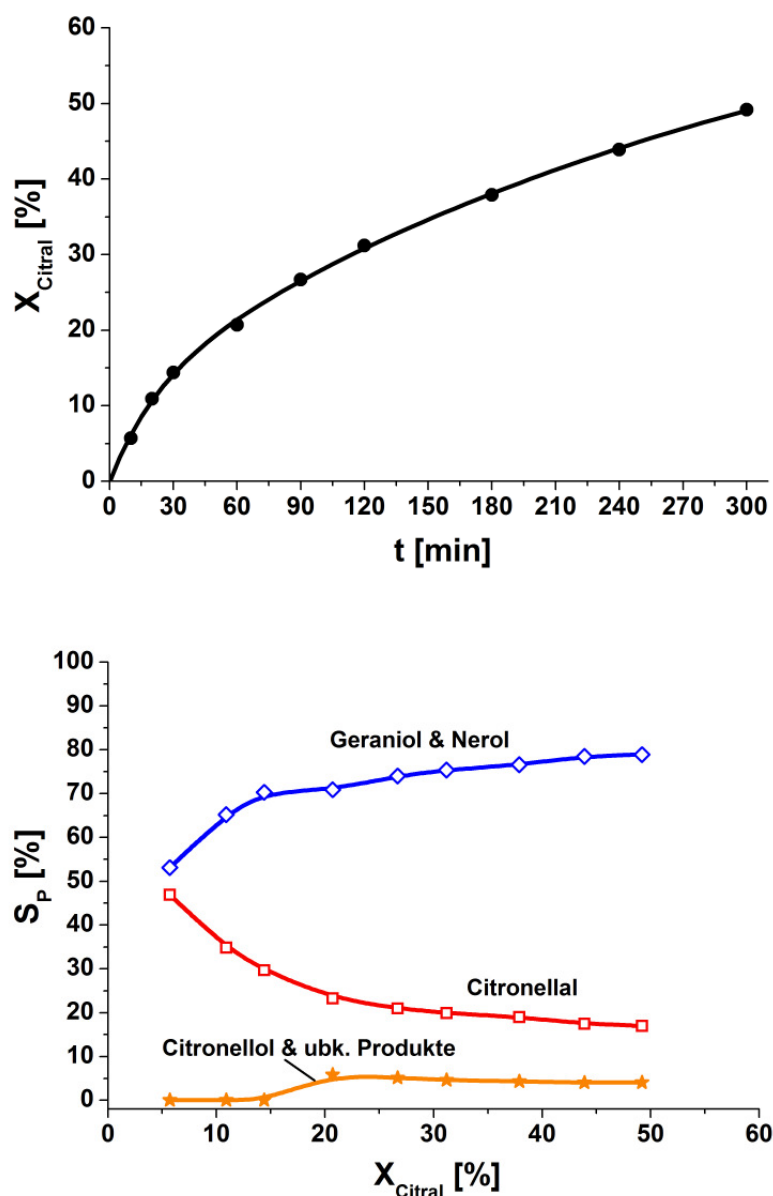
Citralhydrierung um ein komplexes Reaktionsnetzwerk aus konsekutiven und parallelen Reaktionsschritten handelt (s. Abbildung 6), wird die Katalysatorperformance bei gleichem Umsatz an Citral ( $X_{\text{Citral}} = 30\%$ ) verglichen. Die Messprotokolle der einzelnen Versuche befinden sich im Anhang (s. Tabelle A60 bis Tabelle A68 ab S. 225).

Aus Tabelle 30 werden bei genauerer Betrachtung des Pt/PANI-Systems zwei prinzipiell verschiedene Selektivitätsmuster deutlich: (i) die bevorzugte Hydrierung der C=O-Gruppe des Citrals unter selektiver Bildung der ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol ( $S_{\text{UOL}} = 78\%$ ) für Pt/PANI-Sol-Katalysatoren (Eintrag 1 und 2 sowie Umsatz-Zeit-Verlauf und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Pt/PANI-2 in Abbildung 85) und (ii) die vollständige Umkehr der intramolekularen Selektivität hin zur selektiven Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung unter Bildung von Citronellal ( $S_{\text{CAL}} = 87\%$ ) beim Einsatz von Pt/PANI-DP-Katalysatoren (Eintrag 3 und 4) [143].

**Tabelle 30: Ergebnisse für polyanilingetragerte Pt-Katalysatoren (Pt/PANI) und Pt auf klassischen Trägermaterialien in der Citralhydrierung,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ , Lösungsmittel: *n*-Hexan.**

#	code	$w_{\text{Pt}}$ [Ma.-%]	Synthese- route	$d_{\text{Pt}}$ [nm]	$t_{30}^{[a]}$ [min]	$S^{30} [\%]^{[b]}$		
						UOL	CAL	Andere <sup>[c]</sup>
1	Pt/PANI-1	2,7	Sol	$1,6 \pm 0,4$	120	<b>75</b>	20	5
2	Pt/PANI-2	5,0	Sol	$3,7 \pm 1,4$	205 <sup>[d]</sup>	<b>78</b>	19	3
3	Pt/PANI-3	5,0	DP	$1,9 \pm 0,5$	110	4	<b>87</b>	9
4	Pt/PANI-4 <sup>[e]</sup>	4,1	DP	$1,7 \pm 0,5$	225	4	<b>80</b>	16
5	Pt/G <sup>[f]</sup>	5,0	–	–	30	<b>63</b>	23	14
6	Pt/SiO <sub>2</sub>	5,0	IW	–	60	<b>60</b>	30	10
7	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	5,0	DP	$2,8 \pm 0,7$	12	<b>43</b>	46	11
8	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	5,0	Sol	–	30	<b>24</b>	49	27
9	Pt/C	5,0	DP	–	36	<b>24</b>	44	32

<sup>[a]</sup> Zeit bis  $X_{\text{Citral}} = 30\%$ , <sup>[b]</sup>  $S^{30}$  = Selektivitäten bei 30% Umsatz, <sup>[c]</sup> Summe anderer Produkte (Citronellol, Isopulegol, Dihydrocitronellal, nicht identifizierte Produkte), <sup>[d]</sup>  $T = 120\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,0\text{ g}$ , <sup>[e]</sup> PANI aus eigener Herstellung, <sup>[f]</sup> Pt/Graphit, kommerzielles Produkt (Alfa).

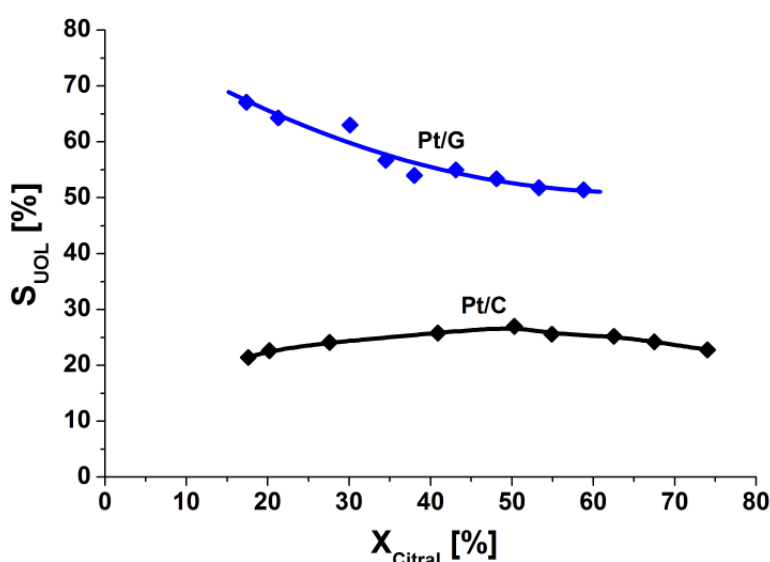


**Abbildung 85: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Pt/PANI-1 in n-Hexan,  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Darüber hinaus zeichnet sich unter Berücksichtigung aller eingesetzten Trägermaterialien folgender Trend ab, nämlich dass die Bildung der allylischen Alkohole in der Reihenfolge  $\text{Pt/PANI-DP} < \text{Pt/C} < \text{Pt/Al}_2\text{O}_3 < \text{Pt/SiO}_2 < \text{Pt/G} < \text{Pt/PANI-Sol}$  bevorzugt wird. Für die Kohlenstoff-basierten Katalysatoren wurde die bereits von *Gallezot et al.* bei der Hydrierung von Zimtaldehyd an Platin-katalysatoren [6] beschriebene Beobachtung bestätigt, dass die bei Verwendung einer graphitischen Kohle erzielten Selektivitäten über jenen eines Aktivkohle-



Katalysators liegen (Eintrag 5, 9 und Abbildung 86). Der Befund wurde von den Autoren, wie bereits unter 2.3.5 beschrieben, als ein vom „Makroligand“ Graphit ausgehender elektronischer Ligandeneffekt interpretiert, der die lokale Struktur des Metalls in folgender Weise modifiziert: Die induzierte höhere Ladungsdichte am Platin führt aufgrund einer erhöhten repulsiven 4-Elektronenwechselwirkung zu einer Destabilisierung der Adsorption der C=C-Bindung (s. Abbildung 12 in Kapitel 2.3.3) bei gleichzeitig begünstigter Rückbindung (*Backdonation*) des antibindenden  $\pi^*_{\text{CO}}$ -Orbitals und favorisiert somit die Hydrierung der C=O-Bindung [24,28,30]. Die Elektronendonoreigenschaften des Trägers führen zu einer Diskriminierung zwischen der Hydrierung der (dann bevorzugten) C=O-Gruppe und jener der C=C-Bindung.



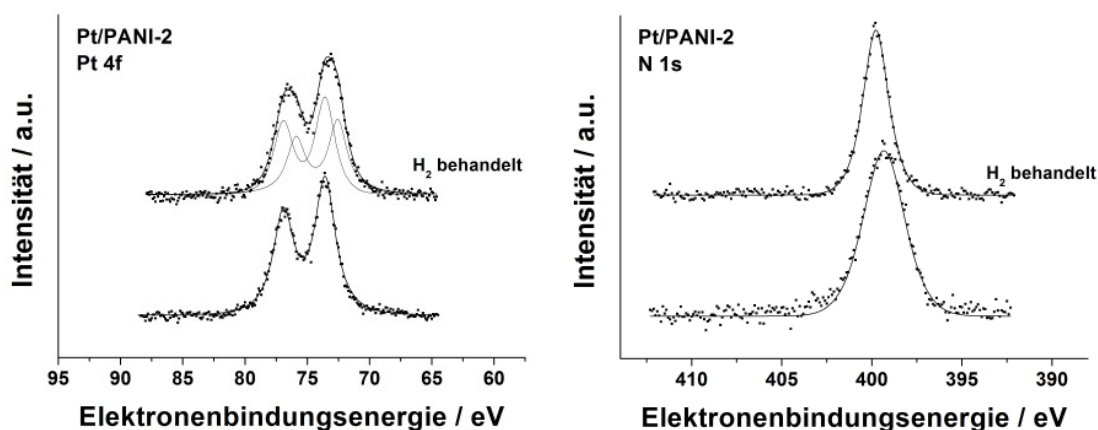
**Abbildung 86:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Pt/G und Pt/C in *n*-Hexan,  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .

Dieser Donoreffekt erklärt jedoch nicht die beobachtete völlige Selektivitätsumkehr hin zu Citronellal, wenn Pt/PANI-DP als Katalysator fungiert und legt die Vermutung nahe, dass in Abhängigkeit der jeweiligen Syntheseroute verschiedene Aktivzentren generiert werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit soll nun der Ursache der Selektivitätsumkehr bzw. der Natur der Aktivzentren von Pt/PANI-Sol- und Pt/PANI-DP-Katalysatoren nachgegangen werden.

### 5.3.3.3 Untersuchung von Pt/PANI mit XPS und EXAFS

Einen Schlüssel zum Verständnis bieten XPS-Untersuchungen, da sie nicht nur Aufschluss über den elektronischen Zustand des Platins, sondern auch über den im PANI vorliegenden Stickstoff liefern.

In allen Proben konnten dabei die Komponenten C, Pt, N, O und Cl detektiert werden. Die XPS-Analyse der Bindungsenergie von Pt 4d<sub>5/2</sub> und Pt 4f<sub>7/2</sub> von Pt/PANI-2 (synthetisiert über die Sol-Methode) ergab Werte von 316,2 eV bzw. 73,6 eV (s. Abbildung 87) [143]. Ein Verhältnis von 1 : 1,4 : 4,1 konnte für Pt : Cl : O berechnet werden. Die Bindungsenergie sowie die Zusammensetzung suggerieren formell die Existenz anionischer Pt-Oxochlorokomplexe von Pt(II), die als Gegenionen in der Polyanilinmatrix vorliegen oder als isolierte, reduzierte Platinatome, die mit einer Stickstoff enthaltenden Gruppierung – wahrscheinlich [-NH-] – wechselwirken.

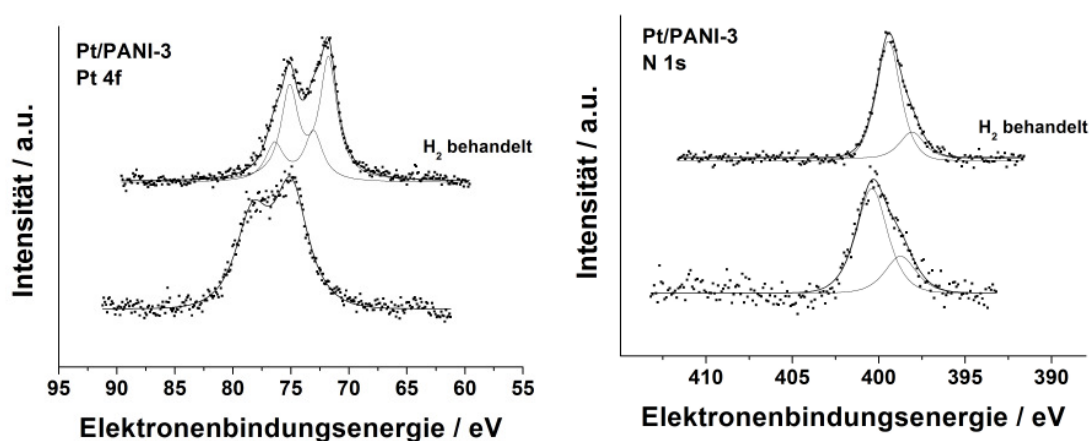


**Abbildung 87:** Normierte X-ray Pt 4f- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von Pt/PANI-2.

Die Verschiebung der BE (73,6 eV) gegenüber der des metallischen Platins (71,2 eV) steht in Übereinstimmung mit BE-Shifts in Pt/Kohlenstoff-Nanotubes (73,0 eV) und ist auf den Final-State des Pt 4f-Core-Levels und nicht auf oxidiertes Platin zurückzuführen [194]. Die moderate Erhöhung der BE um 0,6 eV bei Pt/PANI-2 kann durch die Interaktion zwischen Pt und dem Träger erklärt werden. Die eindeutige Verfärbung der Precursorlösung (von orange nach schwarz) nach Zugabe des Reduktionsmittels THPC weist jedoch auf eine

Reduktion von Pt(II) zu Pt(0) hin. Solche Platincluster sind allerdings aufgrund der begrenzten Auflösung des Elektronenmikroskops (TEM) nicht sichtbar. Nachträgliche Behandlung mit Wasserstoff führt zu einer verringerten Pt 4d<sub>5/2</sub> Bindungsenergie von 315,5 eV, während die Pt 4f-Peaks in zwei Platinzustände mit einer 4f<sub>7/2</sub> BE von 72,4 eV bzw. 73,4 eV entfaltet werden können, was auf eine partielle Reduktion des Platins hinweist (s. Abbildung 87). Die BE von 72,4 eV kann dabei mit metallischem Platin korreliert werden, wobei diese BE durch das Vorliegen kleiner Platinpartikel erklärt werden kann. Der zweite Peak bei 73,4 eV kann der reduzierten Pt-PANI-Spezies zugeordnet werden, die zuvor beschrieben wurde und scheinbar unter den angewendeten Vorbehandlungsbedingungen (H<sub>2</sub>, 140 °C) instabil ist. Die beobachtete N 1s-Bindungsenergie (BE = 399,3 eV, s. Abbildung 87), die [-NH-] zugewiesen werden kann [195], offenbart definitiv das Vorliegen der benzoiden, vollständig reduzierten Form von PANI und ist konsistent mit der Anwendung des Reduktionsmittels THPC während der Synthese. Man kann also bei diesem Katalysator vom Vorliegen sehr kleiner metallischer Pt-Spezies auf der *Leucoemeraldinform* des PANI ausgehen (s. Abbildung 18, x = 1).

Ein davon völlig verschiedenes Bild, gerade auch hinsichtlich der Pt-N-Wechselwirkung, zeichnet die XPS-Analyse des Katalysators Pt/PANI-3, der über die DP-Methode (Fällung) hergestellt wurde (s. Abbildung 88).

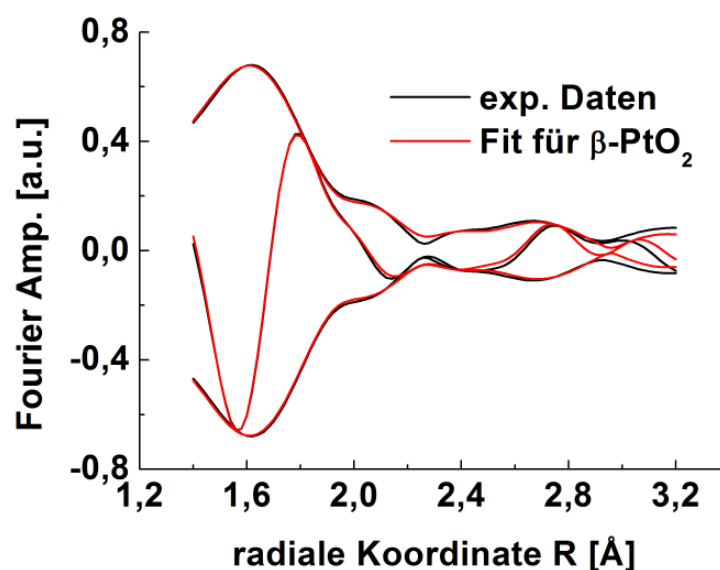


**Abbildung 88:** Normierte X-ray Pt 4f- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von Pt/PANI-3.

Hier dominiert offensichtlich stark oxidiertes Platin. Tatsächlich lässt sich aus dem Pt-Spektrum nur auf einen Valenzzustand des Platins mit Bindungsenergien von 75,0 eV und 317,2 eV für Pt 4f<sub>7/2</sub> bzw. 4d<sub>5/2</sub> Elektronen schließen, die auf das Vorliegen einer oxidierten Platinspezies hindeuten (PtO<sub>2</sub>: Pt 4f<sub>7/2</sub> BE = 74,1...75,6 eV, Pt 4d<sub>5/2</sub> BE = 318,1 eV; PtO: Pt 4f<sub>7/2</sub> BE = 72,4...74,6 eV, Pt 4d<sub>5/2</sub> BE = 317,1 eV) [188a]. Die Zusammensetzung der Oberflächenregion wurde zu 1 : 1 : 14,7 (Pt : Cl : O) bestimmt. Des Weiteren legte die Analyse des N 1s Core-Level-Spektrums von Pt/PANI-3 die Präsenz von positiv geladenem Stickstoff [-N<sup>+</sup>-] zu <sup>3</sup>/<sub>4</sub> (BE = 400,4 eV, s. Abbildung 88) dar [101a,188a]. Der andere zu <sup>1</sup>/<sub>4</sub> gefundene N-Zustand mit einer BE von 398,7 eV lässt sich analog Au/PANI nicht zweifelsfrei einem Imin [=N-] (BE = 398,0 eV) oder Amin [-NH-] (BE = 399,5 eV) zuordnen [102]. Unter Berücksichtigung beider Spektren (Pt 4f und N 1s) lässt sich aus der XPS-Untersuchung des Katalysators Pt/PANI-3 eindeutig schließen, dass die Oberfläche ausschließlich aus hochoxidiertem Platin besteht, welches auf der nahezu vollständig oxidierten Form des PANI, nämlich *Pernigranilin* (s. Abbildung 18, x = 0), abgeschieden wurde. In Verbindung mit den weiter oben beschriebenen TEM-Ergebnissen ist dieser Katalysator offensichtlich aus hydratisiertem Platinoxid, dessen Wassergehalt in der äußeren Schale vermindert ist, zusammengesetzt. Während der Behandlung mit H<sub>2</sub> findet dann eine beachtliche Reduktion des Pt statt; zwei Zustände von Pt 4f<sub>7/2</sub> BE = 71,8 eV und BE = 73,2 eV in einem Verhältnis von 3 : 1 lassen sich erkennen (s. Abbildung 88). Erstgenannter kann dabei mit der metallischen Form korreliert werden, wohingegen ein Teil des Platins während der reduktiven Behandlung scheinbar als Oxid verbleibt. Gleichzeitig wird die N 1s-Bindungsenergie zu einem Peak verschoben, der zu 399,4 eV und 398,1 eV entfaltet werden kann, was darauf hinweist, dass der Stickstoff in PANI größtenteils in Form desamins (82%) existiert; vom Imin verbleibt dann nur noch ein deutlich geringerer Anteil (18%). Wie zu erwarten verringert sich der Gehalt an Chlorid und insbesondere von Sauerstoff während der Behandlung mit Wasserstoff.

Um keinen Zweifel zu lassen, dass es sich bei Katalysator Pt/PANI-3 in der Tat um hochoxidierte Platinpartikel auf Polyanilin handelt, wurde zusätzlich eine

EXAFS-Untersuchung (*X-ray absorption fine structure*) durchgeführt, die diese Struktur bestätigt. Die detaillierte EXAFS/XANES-Analyse von Pt/PANI-3 im Vergleich zu einem Referenzsystem (Pt/C) sowie die experimentelle Durchführung sind unter [143] beschrieben. In Abbildung 89 wird die Anpassung der Fourier-Transformation (FT) mit einem zweischaligen Pt-O-Modell verglichen. Die resultierenden Anpassungsparameter wurden mit Literaturdaten verglichen und zeigen dabei eine gute Übereinstimmung mit  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> [143,196]. Aus den Röntgenabsorptionsdaten und in guter Übereinstimmung mit den XPS-Daten lässt sich schließen, dass Pt/PANI-3 größtenteils aus  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> mit sehr kleinen Partikelgrößen besteht. Platindioxid als Bulk, meist aus der Verschmelzung von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und NaNO<sub>3</sub> bei 450-500 °C hergestellt, ist in der organischen Synthese und heterogenen Katalyse als Adams-Katalysator bekannt, der exzellente Hydriereigenschaften aufweist [197].



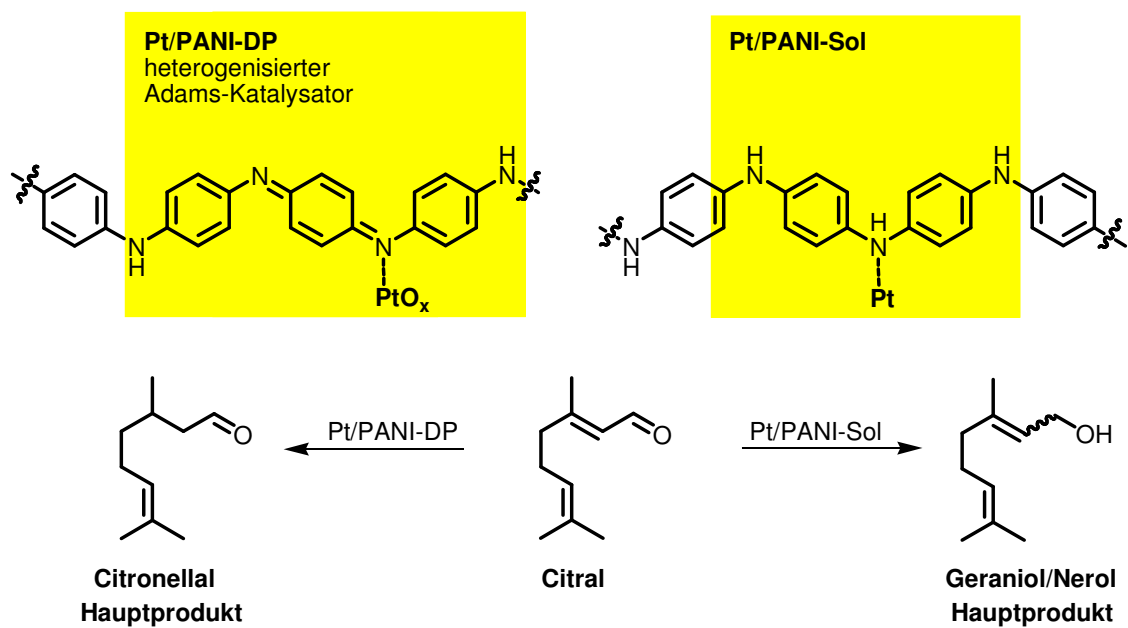
**Abbildung 89:** Anpassung der FT mit einem zweischaligen Pt-O-Modell.

Detaillierte XRD-Studien der Adams-Katalysatoren konnten zeigen, dass sie eine Mischung aus  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub> (Hauptkomponente) sowie Platin und Platinbronze (Na<sub>x</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sind. Letzteres ist dabei ein klarer Hinweis darauf, dass das Einbringen von Natrium möglicherweise die Hydriereigenschaften des Adams-Katalysators beeinflussen kann.

Die in dieser Arbeit verwendete Syntheseroute stellt eine einfache und neue

Methode dar, einen immobilisierten Katalysator vom Adams-Typ (in  $\beta$ -PtO<sub>2</sub>) herzustellen, welcher effiziente C=C-Hydriereigenschaften aufweist (s. Tabelle 30). Es wird angenommen, dass die Reduktion von  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> in Kombination mit Polyanilin auf einfache Weise abläuft (s. Abbildung 88 und Diskussion im XPS-Teil) und so hochdisperses, PANI-geträgertes Platinschwarz unter Reaktionsbedingungen generiert wird. Diese Platincluster können nun mit der konjugierten C=C-Bindung des Citrals wechselwirken, resultierend in der Bildung von Citronellal.

Ogleich Informationen über Selektivhydrierungen mit polyanilingetragerten Edelmetallkatalysatoren und speziell hinsichtlich geträgerter nanodisperser Adams-Katalysatoren stark begrenzt sind, gibt es doch einige Hinweise, die die zuvor beschriebenen Befunde untermauern. Die hohe katalytische Aktivität des neuen immobilisierten Platinoxids bezüglich der C=C-Hydrierung steht im Einklang mit der erhöhten Oberflächenreaktivität von polyanilingetragerten [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexen gegenüber der Hydrierung von Olefinen und Alkinen im Vergleich zu Pd(0) [102b]. Andererseits weisen kommerzielle Pt-Adams-Katalysatoren entweder Agglomerate von 2-5 nm Kristalliten, wenn sie bei 333 K reduziert werden, oder große, facettierte Partikel in der Größenordnung von 20-200 nm infolge extensiver Sinterung und Rekristallisation bei einer Reduktionstemperatur von 373 K auf, wie bei Katalysatoren für die Hydrierung von Zimtaldehyd beobachtet wurde [33]. Die großen Partikel zeigen dabei höhere Selektivitäten für die Carbonylreduktion, was zu Zimtalkohol führt, während die C=C-Doppelbindung schneller durch kleinere Partikel hydriert wurde; hinsichtlich der Selektivität ist die Zimtaldehydhydrierung somit struktursensitiv. Entsprechend den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit scheint Polyanilin, wie bei Au/PANI bereits erläutert, die Rolle des Ladungsdonors einzunehmen und stellt somit ein geeignetes Trägermaterial für die Selektivhydrierung von Citral zu den ungesättigten Alkoholen Geraniol und Nerol dar, sofern metallische Platinpartikel, wie bei Pt/PANI-2 durch ein präformiertes Kolloid, auf Polyanilin präsent sind. Abschließend werden in Abbildung 90 die – je nach angewandeter Syntheseroute – hergestellten Pt/PANI-Katalysatoren (Pt-Spezies und Form des Polyanilins) sowie die resultierenden Hauptprodukte noch einmal dargestellt:



**Abbildung 90:** *Pt/PANI-Katalysatoren nach Syntheseroute und jeweiliges Hauptprodukt in der Hydrierung von Citral.*

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene Einflussgrößen auf die katalytische Aktivität und Selektivität heterogener Metall/Trägerkatalysatoren in der Hydrierung von Citral, einer technisch bedeutsamen Reaktion, zu untersuchen. Dazu wurden drei Themenkomplexe betrachtet:

- Metallspezifität von Ag-Katalysatoren
- Lösungsmittelleffekte sowohl von organischen Lösungsmitteln als auch ionischen Flüssigkeiten beim Einsatz von Ag- und Pd-Katalysatoren
- Verwendung von Polyanilin als Trägermaterial für Au- und Pt-Katalysatoren

Im *ersten* Teil der Arbeit sollten mit Silber, einem unkonventionellen Hydriermetall, geträgerte Katalysatoren hergestellt, charakterisiert und die katalytischen Eigenschaften in der Citralhydrierung getestet werden. Es konnte gezeigt werden, dass über eine *incipient wetness*-Methode, unabhängig vom Precursormaterial (Ag-Lactat, AgNO<sub>3</sub>, Ag-Carboxylat), nanopartikuläres Silber auf SiO<sub>2</sub> erhalten werden kann (mittlerer Partikeldurchmesser im Bereich von 4-8 nm). Die Katalysatoren wiesen hohe Aktivitäten in der Hydrierung von Citral (z. B. bei 160 °C in *n*-Hexan: TOF = 0,073 s<sup>-1</sup>) und eine Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen Geraniol und Nerol von ca. 80% über den gesamten Umsatzbereich auf. Die Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Katalysatormasse und Anfangskonzentration an Citral) ergab, dass einzig die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung ausübt. Die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Katalysatoren bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden wurden durch die Vermeidung der Folgehydrierung der ungesättigten Alkohole zu Citronellol selbst nach Erreichen vollständigen Citralumsatzes deutlich. Gestützt wurde dies durch den Einsatz der primären Hydrierprodukte Citronellal und Geraniol als Edukte für die Reaktion. Im Falle von Geraniol konnten keine Hydrierprodukte gefunden werden und der Umsatz war marginal, während Citronellal von dem Silberkatalysator zu seinen Folgeprodukten wie Citronellol oder auch Isopulegol umgesetzt wurde. Mit dem



Silbercarboxylat  $[\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}]$  (2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]acetat) konnte darüber hinaus ein neues Precursormaterial erstmals zur Synthese von Silberkatalysatoren eingesetzt werden. Im Vergleich zu Silberlactat zeichnet es sich durch eine höhere Löslichkeit in Wasser aus und gegenüber Silbernitrat kann es ebenso in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder THF gelöst werden, was eine wasserfreie Syntheseroute ermöglicht.

Im *zweiten* Teil der Arbeit wurden Lösungsmittelleffekte bzw. deren Einfluss auf Aktivität und Selektivität in der Citralhydrierung studiert. Neben herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wurden dabei ebenfalls ionische Flüssigkeiten eingesetzt. Im Speziellen sollte erforscht werden, ob der Einsatz von Lösungsmitteln mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. Permittivität) neben einer Beeinflussung der katalytischen Aktivität auch eine Steuerung der Produktselektivität gestattet. Für die Untersuchungen wurden ein Silberkatalysator sowie ein kommerzieller Palladiumkatalysator eingesetzt. Im Falle von  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  zeigte sich, dass weder der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten noch von organischen Lösungsmitteln eine Kontrolle über die Selektivität zuließ. Durch die Wahl des Lösungsmittels kann somit die intramolekulare Selektivität (Hydrierung  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe vs.  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung) nicht gezielt gesteuert werden. Die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen Geraniol und Nerol ( $S_{\text{UOL}}$ ) lag bei den organischen Lösungsmitteln *n*-Hexan, Cyclohexan, *p*-Dioxan, Toluol, Ethylacetat, THF, 1-Decanol und Isopropanol im Bereich von 79-88% (bei  $X_{\text{Citral}} = 30\%$ ). Mit Ethanol wurde dagegen ein etwas geringerer Wert ( $S_{\text{UOL}} = 70\%$ ) erhalten. Der Grund dafür war die Bildung des Citraldiethylacetals in Anwesenheit von Ethanol. Das Acetal scheint darüber hinaus die Hydrierung zu hemmen, da nach einer Reaktionszeit von einer Stunde nur 10% Umsatz erreicht wurden; demgegenüber konnte nach gleicher Zeit mit Isopropanol 42% und mit *n*-Hexan 48% Umsatz erzielt werden. In der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  wurde bei 160 °C die geringste Selektivität zu Geraniol und Nerol erhalten ( $S_{\text{UOL}} = 26\%$ ). Es wird angenommen, dass die Reaktionsbedingungen zu einer teilweisen Zersetzung dieser ionischen Flüssigkeit führten. Durch Experimente mit der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  und *n*-Hexan bei 140 °C zeigte sich jedoch, dass vergleichbare

Selektivitäten resultieren, während der Umsatz in der IL nach gleicher Versuchsdauer nur etwa halb so groß war. Beim Einsatz von Pd/C wurden im Vergleich zu Ag/SiO<sub>2</sub> in den verschiedenen Lösungsmitteln zwar stark abweichende Selektivitäten zum Hauptprodukt Citronellal ( $S_{\text{CAL}} \sim 40\text{-}80\%$ ) erhalten, trotz allem bleibt Citronellal über einen weiten Umsatzbereich Hauptprodukt der Reaktion; die ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol konnten dabei nicht detektiert werden. Daraus folgt, dass die regioselektive Hydrierung der C=O- bzw. C=C-Gruppe hauptsächlich von den intrinsischen Eigenschaften der eingesetzten Metalle abhängt, während der Einfluss durch die Wahl des Lösungsmittels nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Eine Berechnung der spezifischen Aktivität für die Versuche mit dem Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysator zeigte, dass die Werte für die initiale TOF unter den eingesetzten Lösungsmitteln um den Faktor 8,3 variieren ( $0,015\text{-}0,125\text{ s}^{-1}$  bei  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Bei einer Gegenüberstellung von Aktivität und den spezifischen Eigenschaften Permittivität und Dipolmoment der Lösungsmittel konnte allerdings weder für Silber- noch für Palladiumkatalysatoren eine Abhängigkeit beobachtet werden. Beim Einsatz von Ag/SiO<sub>2</sub> wurden die höchsten TOFs in *p*-Dioxan, 1-Decanol und Isopropanol erzielt, also mit Lösungsmitteln sehr unterschiedlicher Polarität. Die Versuche mit Pd/C können die getroffene Feststellung bestätigen. Bei einem Vergleich des erzielten Citralumsatzes nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten wurden unter den eingesetzten Lösungsmitteln die höchsten Werte mit Ethanol und *n*-Hexan (69% bzw. 49%) erzielt, die sowohl völlig verschiedene Permittivitäten als auch Dipolmomente aufweisen. Eine Korrelation zwischen Permittivität bzw. Dipolmoment und Aktivität ist in der vorliegenden Untersuchung daher auszuschließen. Auch die Betrachtung der Wasserstofflöslichkeit und/oder der Viskosität allein erklären nicht die unterschiedlichen Aktivitäten in den verwendeten Lösungsmitteln. Wie zuvor erwähnt, wurde beim Einsatz von Pd/C in Ethanol der höchste initiale Umsatz erzielt. Die Löslichkeit von Wasserstoff in Ethanol ist im Vergleich zu Toluol jedoch geringer ( $2,98\text{ mmol L}^{-1}$  bzw.  $3,50\text{ mmol L}^{-1}$ ), in welchem nach gleicher Zeit ein Umsatz von 24% verzeichnet wurde. Im Falle von Ag/SiO<sub>2</sub> wurde in 1-Decanol die höchste initiale TOF erhalten, obwohl es unter den organischen Lösungsmitteln

ebenfalls die höchste Viskosität aufweist. Die in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (Viskosität  $\sim 66 \text{ mPa s}$ ) ermittelte initiale TOF ( $0,052 \text{ s}^{-1}$ ) war ebenso höher als z. B. jene in den niedrigviskosen Lösungsmitteln Toluol oder Ethanol, wenngleich der Endumsatz in beiden letztgenannten deutlich höher war. Das Zusammenspiel aller Parameter in heterogenkatalytischen Flüssigphasenreaktionen (G/L/S-Systeme) ist somit sehr komplex und schwierig aufzuschlüsseln. *In situ* Charakterisierungsmethoden (z. B. EXAFS, XPS), die für heterogen katalysierte Gasphasenprozesse entwickelt wurden, stehen für Reaktionen in der Flüssigphase kaum zur Verfügung, so dass die komplexen Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff, Edukten und Produkten, dazu in Gegenwart von Lösungsmitteln, mit dem Katalysator bzw. den Aktivzentren nur sehr selten (z. B. durch ATR-Spektroskopie) erfasst werden können.

Mit den meisten ionischen Flüssigkeiten wurden geringere Umsätze aufgrund von Stofftransportlimitierungen beobachtet. Zur Unterstützung dieser Aussage wurden für Wasserstoff und Citral mit  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  als Katalysator beispielhaft sowohl in *n*-Hexan als auch  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  effektive Diffusivitäten bestimmt. Letztere sind notwendig, um auf Stofftransportlimitierung, z. B. mittels *Weisz-Prater-Kriterium* prüfen zu können, was erstmalig für ein Gas/Flüssigkeit/Katalysator-System in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit erfolgte. Die Ergebnisse für das *Weisz-Modul*  $\Psi_{WP}$  bestätigten, dass beim Einsatz der ionischen Flüssigkeit eine intrapartikuläre Diffusionslimitierung vorlag. Mit *n*-Hexan dagegen wurde das Kriterium erfüllt und daher kann – wie schon nach Anwendung des *Madon-Boudart-Tests* – davon ausgegangen werden, dass die Reaktion frei von Transportlimitierungen ist. Eine Ausnahmestellung unter den ionischen Flüssigkeiten nimmt  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{DCA}]$  bei der Palladium-katalysierten Citralhydrierung ein, da sowohl eine hohe Aktivität als auch Selektivität zu Citronellal erzielt wurden; letztere war dabei nahezu quantitativ ( $S_{\text{CAL}} > 96\%$ ). Ferner tritt selbst nach vollständigem Citralumsatz keine Folgehydrierung zu Dihydrocitronellal ein (die bei allen anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde), wodurch Ausbeuten am Wertprodukt Citronellal  $> 96\%$  erhalten werden können. Es wird angenommen, dass das  $[\text{DCA}]$ -Anion der ionischen Flüssigkeit einen cokatalytischen Effekt besitzt; die Wirkungsweise bzw. in welcher Form die IL den Hydriermechanismus

beeinflusst, ist bislang jedoch noch nicht geklärt. Obwohl also keine Steuerung zwischen C=O- und C=C-Hydrierung durch den Einsatz verschiedener ionischer Flüssigkeiten gelingt (dies wird überwiegend durch die intrinsischen Eigenschaften des Metalls bestimmt), können wohl Selektivitäten erhöht bzw. Folge- und Parallelreaktionen gehemmt werden. In weiterführenden Arbeiten konnte gezeigt werden, dass selbst eine geringe Menge der ionischen Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim][DCA] (als Additiv oder als SCILL-Katalysator; *supported catalyst with ionic liquid layer*) in Kombination mit Palladiumkatalysatoren (Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>) ausreicht, um sogar vollständige Selektivität zu Citronellal und somit quantitative Ausbeuten zu erreichen [163]. Demzufolge stellt die Reaktion eine Einschritt-Synthese von Citronellal aus Citral dar. Zusätzlich umgeht man durch das SCILL-Konzept eine Extraktion des Produkts aus der ionischen Flüssigkeit bzw. minimiert die Diffusionswege durch diese, sofern sie als Bulklösungsmittel eingesetzt wird.

Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten generell erscheint auch nur dann sinnvoll, wenn diese Lösungsmittel effizient bzw. aus und mit ökologisch unbedenklichen Substanzen hergestellt werden können. Die vorteilhafte Eigenschaft des vernachlässigbar geringen Dampfdrucks mag für einige Anwendungen (wie z. B. Extraktivdestillationen) günstig erscheinen, allerdings erschwert sie bei der Synthese die Aufreinigung dieser Flüssigkeiten, da weder eine Kristallisation noch eine Destillation in Frage kommen. Daher bleibt nur die flüssig/flüssig-Extraktion als wirtschaftliche Methode übrig, bei der eben wiederum organische Lösungsmittel eingesetzt werden, die man eigentlich zu ersetzen versucht. Auch bei einem Recycling der ionischen Flüssigkeiten kann wohl auf herkömmliche Lösungsmittel nicht verzichtet werden. Dazu muss die Fragestellung, was mit den ionischen Flüssigkeiten nach deren Gebrauch geschieht – sollten sie nicht weiter rezyklierbar sein – beantwortet werden. Über die Entsorgung von ionischen Flüssigkeiten lassen sich in der Literatur wenig Hinweise finden, obwohl dieser Punkt für eine „Green Chemistry“ überaus wichtig ist, da in vielen Substanzen Elemente wie Fluor, Schwefel oder Stickstoff vorkommen, die bei einer Verbrennung zu toxischen Gasen führen. In der Gesamtheit betrachtet müssen also ionische Flüssigkeiten einerseits für einen

entsprechenden Prozess maßgeschneidert, andererseits auf eine effiziente Herstellung, gute Recyclingeigenschaften, geringe Ökotoxizität sowie gute Bioabbaubarkeit geachtet werden und sich mit diesen Vorgaben ein Verfahren wirtschaftlich durchführen lassen. Somit erscheint das Konzept, ionische Flüssigkeiten nur in geringen Mengen (als SILP oder SCILL bzw. als Additiv) einzusetzen, mehr als nur sinnvoll, da hierdurch gleich mehrere Vorteile auf einmal abgedeckt werden können:

- Preis der IL fällt wenig ins Gewicht
- Entsorgung der IL aufgrund geringer Mengen unbedenklich
- Trennoperation für Produkt aus der IL entfällt
- Keine Umrüstung bestehender Anlagen, da Viskosität der ILs als Bulk-lösungsmittel möglicherweise Probleme darstellen könnte

Im *dritten* Teil der Arbeit wurden mögliche Trägereinflüsse auf die resultierende Produktselektivität bei Verwendung des intrinsisch leitfähigen Polymers Polyanilin untersucht. Mit dem neuartigen Trägermaterial konnte gezeigt werden, dass über eine Sol-Methode Katalysatoren mit geträgerten Goldpartikeln (mittlerer Partikeldurchmesser =  $(2,5 \pm 1,3)$  nm) hergestellt werden können. Somit zeigen die Ergebnisse eine simple Route zur Synthese von nanostrukturierten Goldpartikeln (Au-Dispersität bis zu 50%) auf Polyanilin, was als eine neue Klasse von Goldkatalysatoren betrachtet werden kann. TEM-Untersuchungen zeigten, dass die Morphologie durch facettierte, kristalline Partikel mit Mehrfachzwillingsgrenzen (MTPs, *multiply twinned particles*) charakterisiert ist. Das entwickelte Au/PANI-System, welches zum ersten Mal als Hydrierkatalysator für eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Verbindung eingesetzt wurde, ist hochaktiv und liefert die ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol als Hauptprodukte ( $S_{UOL} = 76\%$  bei  $X_{Citral} = 30\%$ ). Dieses System offenbart somit ein bisher unbekanntes Potenzial in Hydrierreaktionen. Ausgeweitet wurde die Studie durch die Synthese und Anwendung von Platinkatalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Aktivkohle, Graphit und PANI). Dabei konnte die Rolle verschiedener Platinspezies auf PANI, generiert durch

unterschiedliche Syntheserouten, mittels XPS aufgeklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass chemisch präpariertes  $\text{PtO}_2$  (Fällungsmethode) auf PANI einen bislang unbekannten, hochdispersen Trägerkatalysator vom Adams-Typ liefert, der hocheffizient die konjugierte  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von Citral hydrieren kann ( $S_{\text{CAL}} = 87\%$  bei  $X_{\text{Citral}} = 30\%$ ), wohingegen die Reduktion der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe mit metallischem Platin auf PANI (Sol-Methode) gelingt ( $S_{\text{UOL}} = 78\%$  bei  $X_{\text{Citral}} = 30\%$ ). Nach bestem Wissen des Autors der vorliegenden Arbeit ist in der Literatur noch kein Bericht vorhanden, bei dem ein Versuch unternommen wurde, die Selektivität in der Citralhydrierung durch den beschriebenen Syntheseansatz mit PANI als Trägermaterial zu steuern. Dieser Ansatz ist dabei nicht nur besonders nützlich für die selektive Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, sondern zeigt auch das große Potenzial von Edelmetall-geträgerten, elektrisch leitfähigen Polymeren auf dem Gebiet der bisher kaum untersuchten Chemokatalyse. Gerade in dieser Hinsicht wird angenommen, dass Polyanilin als Trägermaterial neue Möglichkeiten für ein rationales Design von Katalysatoren mit gewünschten Eigenschaften bieten kann, zumal durch die Leitfähigkeit des Materials weitere Charakterisierungsmethoden, wie z. B. *in situ* ESR-Spektroskopie zur Untersuchung eingesetzt und so neue Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen gewonnen werden können. Die Gruppe um Claus konnte dies kürzlich für die Oxidation von CO mit einem  $\text{PtO}_2$ /PANI-Katalysator zeigen [198].

## 7 Literatur

- [1] U. Müller, Presseinformation, BASF **2004**.
- [2] <http://www.tecson.de/prohoel.htm>, Stand Juli 2008.
- [3] (a) R.A. Sheldon, *CHEMTECH* **1994**, 24, 38; (b) R.A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1233.
- [4] (a) Grundsatz 5: *Safer Solvents and Auxilliaries*, in: P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**, 30; (b) S.L.Y. Tang, R.L. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2005**, 7, 761.
- [5] (a) A. Górak, *Prozessintensivierung – Ansichten der Industrie*, Frankfurt, **2006**; (b) A. Górak, A. Hoffmann, P. Kreis, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 1581.
- [6] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, 40, 81.
- [7] U.K. Singh, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A* **2001**, 213, 1.
- [8] P. Claus, *Top. Catal.* **1998**, 5, 51.
- [9] T. Müller, G. Wegner, *P&A – Die Fachzeitschrift für Prozesstechnik & Automation* **2005**, 34.
- [10] K.-G. Fahlbusch, F.-J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, *Flavors and Fragrances*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (electronic release), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [11] (a) H. Müller, H. Overwien, H. Pommer (BASF) *DE1618098*, **1967**; (b) H. Overwien, H. Müller (BASF), *DE1901709*, **1969**; (c) C. Dudeck, H. Diem, F. Brunnmüller, B. Meissner, W. Fliege (BASF), *DE2715209*, **1977**.
- [12] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 23. Aufl., Hirzel-Verlag, Leipzig, **1998**, 712.
- [13] J.-P. Mikkola, P. Virtanen, H. Karhu, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Green Chem.* **2006**, 8, 197.

- [14] (a) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40; (b) Y. Önal, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
- [15] (a) M. Horner, M. Irgang (BASF), *US4536347*, **1985**; (b) T. Gerlach, H.-G. Gobbel, F. Funke, K. Ebel, E. Schwab, S. Unverricht, R. Körner, L. Lobree (BASF), *EP1317959*, **2002**.
- [16] B. Didillon, J.P. Candy, J.M. Basset, J. Bournonville (IFP), *EP422968*, **1990**.
- [17] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Porras, F. Urbano, *J. Catal.* **1997**, 172, 46.
- [18] G. Neri, L. Mercadante, A. Donato, A.M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* **1994**, 29, 379.
- [19] S. Mukherjee, Dissertation, Pennsylvania State University, University Park, **2005**.
- [20] M. Burgener, R. Wirz, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2004**, 228, 152.
- [21] Y. Önal, P. Claus, *Regioselective Hydrogenations*, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Eds.) **2008**, 3308.
- [22] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **1934**, 30, 1164.
- [23] (a) A. Jentys, M. Englisch, G.L. Haller, J.A. Lercher, *Catal. Lett.* **1993**, 21, 303; (b) N.F. Brown, M.A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4258.
- [24] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **1995**, 152, 217.
- [25] U.K. Singh, M.N. Sysak, M.A. Vannice, *J. Catal.* **2000**, 191, 181.
- [26] (a) P.N. Rylander, in *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1979**, 72; (b) D.V. Sokol'skii, N.V. Anisimova, A.K. Zharmagambetova, S.G. Mukhamedzhanova, L.N. Edygenova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1987**, 33, 399; (c) G. Cordier (Rhône-Poulenc S. A.), *FR2329628*, **1975**.
- [27] U.K. Singh, M.A. Vannice, *J. Catal.* **2001**, 199, 73.



- [28] (a) P. Sautet, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 213; (b) F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **2002**, *211*, 398.
- [29] S. Fadley, D.A. Shirley, in: *3rd Materials Research Symposium*, Gaithersburg, USA, 3.-6. Nov. **1969**, 163.
- [30] S. Schimpf, M. Lucas, D. Hönicke, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, *74*, 1564.
- [31] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. A* **1949**, *196*, 343.
- [32] P. Claus, Vorlesung im Rahmen des Südwestdeutschen Katalyse-Lehrverbundes (ConNeCat), **2006**.
- [33] A. Giroir-Fendler, P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Lett.* **1990**, *5*, 175.
- [34] (a) S. Galvagno, G. Capannelli, G. Neri, A. Donato, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1991**, *64*, 237; (b) Y. Nitta, Y. Hiramatsu, T. Imanaka, *J. Catal.* **1990**, *126*, 235.
- [35] U.K. Singh, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A* **2001**, *213*, 1.
- [36] (a) M. Englisch, A. Jentys, J.A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, *166*, 25; (b) M. Englisch, V.S. Ranade, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A* **1997**, *163*, 111.
- [37] (a) P. Claus, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2766; (b) W. Grünert, A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5709.
- [38] (a) P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11430; (b) C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.* **2003**, *213*, 86.
- [39] M.A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.* **1989**, *115*, 65.
- [40] S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.* **1993**, *18*, 349.
- [41] P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *203*, 203.

- [42] (a) H. Yoshitake, K. Asahma, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, 85, 2021; (b) H. Yoshitake, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **1990**, 125, 227.
- [43] K. Liberková, R. Touroude, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 180, 221.
- [44] (a) P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard, *Catal. Lett.* **1990**, 4, 169; (b) D.G. Blackmond, R. Oukaci, B. Blanc, P. Gallezot, *J. Catal.* **1991**, 131, 401.
- [45] (a) T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, *Appl. Catal. A* **2006**, 314, 64; (b) T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, *Appl. Catal. A* **2006**, 314, 73.
- [46] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 923; *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 481.
- [47] (a) L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoniz, *J. Catal.* **1999**, 182, 186; (b) S. Recchia, C. Dossi, N. Poli, A. Fusi, L. Sordelli, R. Psaro, *J. Catal.* **1999**, 184, 1.
- [48] J.N. Coupé, E. Jordão, M.A. Fraga, M.J. Mendes, *Appl. Catal. A* **2000**, 199, 45.
- [49] I.M. Vilella, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, K. Lázár, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, *Appl. Catal. A* **2007**, 326, 37.
- [50] J.C. Serrano-Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, D. Duprez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 268, 227.
- [51] P. Claus, M. Lucas, K. Schrödter, *Chem. Ing. Tech.* **1993**, 65, 569.
- [52] (a) B. Didillon, J.P. Candy, F. Le Peletier, O.A. Ferretti, J.M. Basset, in: *Stud. Surf. Sci. Catal., Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III* (M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot, C. Montassier, Eds.), Vol. 78, Elsevier, Amsterdam, **1993**, 147; (b) J.P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Shay, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 179.

- [53] (a) P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **1995**, 67, 1340; (b) B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodriguez-Ramos, *J. Catal.* **2001**, 204, 450; (c) H. Berndt, H. Mehner, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **1995**, 67, 1332; (d) C.G. Raab, M. Englisch, T.B.L.W. Marinelli, J.A. Lercher, in: *Stud. Surf. Sci. Catal., Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, (M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot, C. Montassier, Eds.), Vol. 78, Elsevier, Amsterdam, **1993**, 211.
- [54] A. Jentys, B.J. McHugh, G.L. Haller, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1324.
- [55] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, **1990**, Kapitel 4.
- [56] (a) L. Gilbert, C.I. Mercier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 78, 51; (b) R.L. Augustine, *Adv. Catal.* **1976**, 25, 56.
- [57] (a) S. Mukherjee, M.A. Vannice, *J. Catal.* **2006**, 243, 108; (b) S. Mukherjee, M.A. Vannice, *J. Catal.* **2006**, 243, 131.
- [58] F. Zhao, Y. Ikushima, M. Chatterjee, M. Shirai, M. Arai, *Green Chem.* **2003**, 1, 76.
- [59] D.A. Stradiotto, R.R. Hudgins, P.L. Silveston, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 2651.
- [60] S. Schimpf, M. Bron, P. Claus, *Chem. Eng. J.* **2004**, 101, 11.
- [61] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Nature* **1995**, 376, 238.
- [62] G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan, P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 444.
- [63] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 16, 405.
- [64] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H. Kimura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 154.
- [65] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 869.

- [66] J.E. Bailie, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* **1999**, 2151.
- [67] A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064.
- [68] C.W. Corti, R.J. Holliday, D.T. Thompson, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 331.
- [69] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, B. Steinhauer, A. Scheybal, M. Hävecker, D. Wang, R. Födisch, D. Hönicke, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *J. Catal.* **2005**, *234*, 37.
- [70] (a) P. Claus, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 222; (b) P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 181.
- [71] M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 110.
- [72] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1905.
- [73] P.G.N. Mertens, F. Cuypers, P. Vandezande, X. Ye, F. Verpoort, I.F.J. Vankelecom, D.E. De Vos, *Appl. Catal. A* **2007**, *325*, 130.
- [74] E. Bus, R. Prins, J.A. van Bokhoven, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1397.
- [75] C. Milone, M.L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Chem. Commun.* **2002**, 868.
- [76] C. Milone, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Gold. Bull.* **2006**, *39*, 54.
- [77] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, F.C. Jentoft, J. Kröhnert, J. Hohmeyer, C. Volckmar, B. Steinhauer, R. Schlögl, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3559.
- [78] (a) B. Hammer, J.K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1996**, *359*, 306; (b) G. Lee, E.W. Plummer, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 1651.
- [79] R.J. Mikovsky, M. Boudart, H.S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3814.
- [80] (a) A.B. Mohammad, K.H. Lim, I.V. Yudanov, K.M. Neymann, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1247; (b) A.B. Mohammad, I.V. Yudanov, K.H. Lim, K.M. Neymann, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1628.

- [81] M. Bron, D. Teschner, U. Wild, B. Steinhauer, A. Knop-Gericke, C. Volckmar, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2008**, *341*, 127.
- [82] (a) D.L. Martin, E.R. Parker, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1943**, *152*, 267; (b) R.L. Klueh, W.W. Mullins, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1968**, *242*, 237.
- [83] S. Fuji, N. Osaka, M. Akita, K. Itoh, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6994.
- [84] L. Stobinski, L. Zommer, R. Dus, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *141*, 319.
- [85] (a) J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3460; (b) K.R. Christmann, *Hydrogen Sorption on Pure Metal Surfaces*, in: *Hydrogen Effects in Catalysis, Fundamentals and Practical Applications* (Z. Paál, P.G. Menon, Eds.), Marcel Dekker, New York, **1988**, 12.
- [86] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 18.
- [87] (a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642; (b) A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649; (c) A.J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660.
- [88] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 11.
- [89] Y. Cao, A. Andreatta, A.J. Heeger, P. Smith, *Polymer* **1989**, *30*, 2305.
- [90] K. Mallick, M.J. Witcomb, M.S. Scurrrell, *Gold Bull.* **2006**, *39*, 166.
- [91] Z. Peng, L. Guo, Z. Zhang, B. Tesche, T. Wilke, D. Ogermann, S. Hu, K. Kleinermanns, *Langmuir* **2006**, *22*, 10915.
- [92] J.M. Kinyanjui, D.W. Hatchett, J.A. Smith, M. Josowicz, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3390.
- [93] (a) R.J. Tseng, C.O. Baker, B. Shedd, J. Huang, R.B. Kaner, J. Ouyang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 053101; (b) R.J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R.B. Kaner, Y. Yang, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1077.
- [94] (a) J.M. Kinyanjui, N.R. Wijeratne, J. Hanks, D.W. Hatchett, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2825; (b) J.M. Kinyanjui, R. Harris-Burr, J. G. Wagner, N.R. Wijeratne, D.W. Hatchett, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8745.

- [95] (a) J.A. Smith, M. Josowicz, M. Engelhard, D.R. Baer, J. Janata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3619; (b) K. Mallick, M.J. Witcomb, M.S. Scurrall, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 6189.
- [96] (a) S.R. Reddy, S. Das, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3561; (b) S. Velusamy, M. Ahamed, T. Punniyamurthy, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4821.
- [97] G. Majumdar, M. Goswami, T.K. Sarma, A. Paul, A. Chattopadhyay, *Langmuir* **2005**, *21*, 1663.
- [98] S. Bischoff, M. Kant (Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof), *DE10164467*, **2003**.
- [99] (a) B.J. Gallon, R.W. Kojima, R.B. Kaner, P.L. Diaconescu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7251; (b) M.L. Kantam, M. Roy, S. Roy, B. Sreedhar, S.S. Madhavendras, B.M. Choudary, R. Lal De, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8002; (c) A. Houdayer, R. Schneider, D. Billaud, J. Ghanbaja, J. Lambert, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 1239; (d) B.M. Choudary, M. Roy, S. Roy, M.L. Kantam, B. Sreedhar, K.V. Kumar, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1734; (e) T. Amaya, D. Saio, T. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2729; (f) A. Houdayer, R. Schneider, D. Billaud, J. Ghanbaja, J. Lambert, *Synth. Met.* **2005**, *151*, 165.
- [100] (a) B. Rajesh, K. Ravindranathan Thampi, J.M. Bonard, H.J. Mathieu, N. Xanthopoulos, B. Viswanathan, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A404; (b) J. Augustynski, P. Kedzierzawski, A. Carroy, *Proc. Electrochem. Soc.* **1996**, 96-98, 396.
- [101] (a) A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Kloc, *J. Catal.* **1999**, *18*, 123; (b) A. Drelinkiewicz, M. Hasik, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *177*, 149.
- [102] (a) J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Jablonski, W. Palczewska, *Top. Catal.* **2000**, *11/12*, 307; (b) J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1998**, *8*, 295.
- [103] (a) K.R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351; (b) K.R. Seddon, *Kinet. Catal.* **1996**, *37*, 693.

- [104] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926.
- [105] (a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071; (b) *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [106] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
- [107] J.H. Davis, Jr., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072.
- [108] (a) M. Seiler, C. Jork, W. Arlt, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 735; (b) J. Gmehling, M. Krummen, *DE10154052*, **2001**.
- [109] (a) D.A. Fort, R.C. Remsing, R.P. Swatloski, P. Moyna, G. Moyna, R.D. Rogers, *Green Chem.* **2007**, *9*, 63; (b) R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8167.
- [110] (a) J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315; (b) J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366.
- [111] P.J. Dyson, G. Laurenczy, C.A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Chem. Commun.* **2003**, 2418
- [112] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 279.
- [113] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17028.
- [114] (a) C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339; (b) S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, A. Samanta, *Chem. Commun.* **2001**, 413.
- [115] V.I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615.
- [116] (a) J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667; (b) C.M. Gordon, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 101; (c) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 419; (d) R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399; (e) P. Wasserscheid, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 52; (f) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
- [117] J.A. Boon, J.A. Levinsky, J.I. Pflug, J.S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480.

- [118] (a) W.A. Herrmann, V.P.W. Böhm, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 141; (b) V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1017.
- [119] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *Nature* **2006**, 439, 831.
- [120] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2941.
- [121] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5096.
- [122] J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4228.
- [123] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 148.
- [124] L.A. Blanchard, D. Hancu, E.J. Beckman, J.F. Brennecke, *Nature* **1999**, 399, 28.
- [125] (a) F. Sellin, P.B. Webb, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2001**, 433; (b) U. Hintermair, G. Zhao, C.C. Santini, M.J. Muldoon, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 1462.
- [126] M. Volland, V. Seitz, M. Maase, M. Flores, R. Papp, K. Masonne, V. Stegmann, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, M. Becker, O. Huttenloh (BASF), *WO03062251*, **2003**.
- [127] T.J.S. Schubert, *Nachr. Chem.* **2005**, 53, 1222.
- [128] (a) Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1149; (b) Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *CHEMTECH* **1995**, Nr. 26.
- [129] P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, 15, 1217.
- [130] (a) S. Steines, P. Wasserscheid, B. Drißen-Hölscher, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 348; (b) A.L. Monteiro, F.K. Zinn, R.F. de Souza, J. Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 2, 177.



- [131] (a) G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263; (b) G.S. Fonseca, J.B. Domingos, F. Nome, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 10; (c) C.W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738.
- [132] K. Anderson, S.C. Fernández, C. Hardacre, P.C. Marr, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 73.
- [133] K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D.W. Rooney, *Green Chem.* **2003**, *5*, 448.
- [134] (a) C.P. Mehnert, R.A. Cook, N.C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932; (b) C.P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50; (c) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 452; (d) A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 826; (e) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 91.
- [135] M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474.
- [136] C.P. Mehnert, E.J. Mozeleski, R.A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010.
- [137] (a) J.-P. Mikkola, P. Virtanen, R. Sjöholm, *Green Chem.* **2006**, *8*, 250; (b) J.-P. Mikkola, P. Virtanen, K. Kordás, H. Karhu, T.O. Salmi, *Appl. Catal. A* **2007**, *328*, 68; (c) P. Virtanen, H. Karhu, K. Kordás, J.-P. Mikkola, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 3660.
- [138] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 807.
- [139] N. Colak, B. Sökmen, *Des. Monomers Polym.* **2000**, *3*, 181.
- [140] J. Arras, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
- [141] D.G. Duff, A. Baiker, P.P. Edwards, *Langmuir* **1993**, *9*, 2301.
- [142] F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus, *Open Phys. Chem. J.* **2007**, *1*, 1.

- [143] M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, C. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1337.
- [144] M. Kreich, P. Claus, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7979.
- [145] A. Brandner, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2006**.
- [146] J.C. de Jesús, F. Zaera, *Surf. Sci.* **1999**, 430, 99.
- [147] R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, 15, 189.
- [148] (a) Y. Berthier, C.M. Pradier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 773; (b) T. Birchem, C.M. Pradier, Y. Berthier, G. Cordier, *J. Catal.* **1994**, 146, 503; (c) C.M. Pradier, T. Birchem, Y. Berthier, G. Cordier, *Catal. Lett.* **1994**, 29, 371.
- [149] R.N. Carter, A. Brad Anton, G. Apai, *Surf. Sci.* **1993**, 290, 319.
- [150] B.C. Khanra, Y. Jugnet, J.C. Bertolini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 208, 167.
- [151] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1316.
- [152] K.M. Neyman, A.B. Mohammad, K.H. Lim, I.V. Yudanov, M. Bron, P. Claus, N. Rösch, Manuskript in Vorbereitung (persönliche Mitteilung von P. Claus).
- [153] M. Steffan, A. Jakob, P. Claus, H. Lang, *Catal. Commun.* **2008**, accepted.
- [154] M.A. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer Verlag, **2005**, 77.
- [155] (a) R. Madon, M. Boudart, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1982**, 21, 438; (b) R. Koros, E.J. Nowak, *Chem. Eng. Sci.* **1967**, 22, 470.
- [156] (a) S.R. Seyedmonir, D.E. Strohmayer, G.L. Geoffroy, M.A. Vannice, *J. Catal.* **1984**, 87, 424; (b) J.K. Plischke, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* **1988**, 42, 255.
- [157] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

- [158] J.M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J.L. Morán-López, *Nanostruct. Mater.* **1997**, *8*, 269.
- [159] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Ed., CRC Press, Taylor and Francis, 2008.
- [160] (a) R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1985-1986; (b) I. Krossing, J.M. Slattery, C. Daguene, P.J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427.
- [161] C.L. Yaws, *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [162] P. Lignier, S. Mangematin, F. Morfin, J.L. Rousset, V. Caps, *Catal. Today* **2008**, *138*, 50.
- [163] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058; s. a.: "Sweet smell of success", *Chem. Sci.* **2008**, *5*, C75.
- [164] D.R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G.B. Deacon, *Chem. Commun.* **2001**, 1430.
- [165] S.A. Forsyth, D.R. MacFarlane, R.J. Thomson, M. von Itzstein, *Chem. Commun.* **2002**, 714.
- [166] J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1364.
- [167] <http://ildb.merck.de/ionicliquids/EN/SearchPage.htm>, Juli 2008.
- [168] E.W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31*, 916.
- [169] P. Claus, D. Hönicke, *Catalytic Reaction Engineering*, in: *Catalysis from A to Z* (B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, Eds.) Wiley-VCH, **2000**.
- [170] P.B. Weisz, C.D. Prater, *Adv. Catal. Relat. Subj.* **1954**, *6*, 143.
- [171] C. Wilke, P. Chang, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1955**, *1*, 264.

- [172] C.J. King, L. Hsueh, K. Mao, *J. Chem. Eng. Data* **1965**, 10, 348.
- [173] M. Ternan, *Can. J. Chem. Eng.* **1987**, 65, 244.
- [174] (a) A.L. Lydersen, *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions*, Univ. Wisc. Eng. Exp. Stn. Rep., Vol. 3, **1955**; (b) C.F. Spencer, T.E. Daubert, *AIChE J.* **1973**, 19, 482; (c) C.F. Spencer, R.P. Danner, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, 17, 236.
- [175] R.P. Danner, T.E. Daubert, *Manual for Predicting Chemical Process Design Data*, Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers, New York, **1983**.
- [176] D. van Velzen, R.L. Cardozo, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1972**, 11, 20.
- [177] B.I. Lee, M.G. Kesler, *AIChE J.* **1975**, 21, 510.
- [178] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6103.
- [179] L.M.N.B.F. Santos, J.N. Canongia Lopes, J.A.P. Coutinho, J.M.S.S. Esperança, L.R. Gomes, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 284.
- [180] J.M. Slattery, C. Daguenet, P.J. Dyson, T.J.S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5840.
- [181] (a) H. Vogel, *Phys. Z.* **1921**, 22, 645; (b) G.S.J. Fulcher, *Am. Ceram. Soc.* **1923**, 8, 339; (c) G. Tamman, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 156, 245.
- [182] (a) E.J. Maginn, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1200; (b) M.S. Kelkar, E.J. Maginn, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4867; (c) M.S. Kelkar, E.J. Maginn, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 9424.
- [183] L.I. Kioupis, E.J. Maginn, *Chem. Eng. J.* **1999**, 74, 129.
- [184] J.-P. Mikkola, J. Wärnå, P. Virtanen, T. Salmi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 3932.

- [185] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4815.
- [186] M. Trchová, J. Stejskal, J. Prokeš, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 840.
- [187] (a) J.D. Grunwaldt, C. Kierner, C. Wogerbauer, A. Baiker, *J. Catal.* **1999**, *181*, 223; (b) Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* **2004**, *223*, 122; (c) S. Demirel, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [188] (a) NIST database 20 für XP Spektroskopie Version 3.4, <http://srdata.nist.gov/xps>; (b) J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 172.
- [189] J. Anthony-Smith, M. Josowicz, M. Engelhard, D.R. Baer, J. Janata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3619.
- [190] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Catal. Today* **2002**, *72*, 63.
- [191] E. Bus, J.T. Miller, J.A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 14581.
- [192] M. Klimenko, S. Nepijko, H. Kühlenbeck, M. Bäumer, R. Schlögl, H.J. Freund, *Surf. Sci.* **1997**, *391*, 27.
- [193] D. Dou, D.J. Liu, W.B. Williamson, K.C. Kharas, H.J. Robota, *Appl. Catal. B* **2001**, *30*, 11.
- [194] (a) Y.T. Kim, K. Ohshima, K. Higashimine, T. Uruga, M. Takata, H. Suematsu, T. Mitani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 407; (b) W. Eberhardt, P. Fayet, D.M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood, D. Sondericker, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 780; (c) G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo, S.E. Youngquist, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 2310.
- [195] (a) E.T. Kang, K.G. Neoh, T.C. Tan, S.H. Khor, K.L. Tan, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2918; (b) A. Bhattacharyya, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, A.K. Chakraborty, T.K. Bhattacharyya, *Pergamon* **1998**, *49*, 253.
- [196] A.N. Mansour, D.E. Sayers, J.W. Cook, D.R. Short, R.D. Shannon, J.R. Katzer, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1778.

- [197] (a) S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience New York, **2001**, 31; (b) R.L. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1996**, 231.
- [198] F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, C. Roth, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2008**, accepted.

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
$A_i$	Flächeninhalt der Komponente $i$
$a_i$	Flächensumme der Komponente $i$
ATR	Attenuated Total Reflection (Abgeschwächte Totalreflexion)
B	Benzoide Repetiereinheit in Polyanilin
BE	Bindungsenergie [eV]
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
C	Kohleträger (Aktivkohle)
CAL	Citronellal
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$ [ $\text{mol L}^{-1}$ ]
$C_{n\text{mim}}$	1-Alkyl-3-methylimidazolium
$C_{n\text{mpl}}$	<i>N</i> -Alkyl- <i>N</i> -methylpyrrolidinium
$C_{n\text{pyr}}$	<i>N</i> -Alkylpyridinium
cod	Cyclooctadien
COL	Citronellol
CSR	Controlled surface reaction (kontrollierte Oberflächenreaktion)
CSTR	Continuous stirred-tank reactor (kontinuierlicher Rührkessel)
CVD	Chemical vapour deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
$D_b$	Binärer Diffusionskoeffizient, Bulkdiffusivität [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
DCA	Dicyanamid, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$
$D_{\text{eff}}$	Effektiver Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
DHC	Dihydrocitronellal
$d_i$	Durchmesser des Metallpartikels $i$ [nm]
$D_i$	Molarer Diffusionskoeffizient der Komponente $i$ [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid

DMO	3,7-Dimethyloctanol
DP	Deposition-precipitation (Fällung)
$d_{\text{Pore}}$	Mittlerer Porendurchmesser [nm]
DSC	Differential scanning calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
ENAL	3,7-Dimethyl-2-octenal
ENOL	3,7-Dimethyl-2-octenol
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure (Röntgenabsorptionsspektroskopie)
$f_i$	Substanzspezifischer Flächenkorrekturfaktor der Komponente i
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fouriertransformation
G	Graphit
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
Gl.	Gleichung
H	Hahn
$H_i^{\text{vap}}$	Verdampfungsenthalpie einer Komponente i [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
HREELS	Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HTR	High-temperature reduction (Hochtemperaturreduktion)
ICP	Inductive coupled plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
IL	Ionic liquid
IP	Isopulegol
IR	Infrarot
$k_H$	Henry-Konstante [MPa]
$K_i$	Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente i
$k_s$	Geschwindigkeitskonstante [ $\text{mol}^{(1-n)} \text{cm}^{(3n-2)} \text{s}^{-1}$ ]
L	Längeneinheit [m]
LM	Lösungsmittel
LTR	Low-temperature reduction (Niedertemperaturreduktion)



M	Molarität [ $\text{mol L}^{-1}$ ]
M	Molekulargewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
Me	Metall
MFC	Mass flow controller (Massendurchflussregler)
min	Minute [60 s]
$m_{\text{Kat}}$	Katalysatormasse [g]
$M_{\text{OF}}$	Anzahl an Oberflächenmetallatomen
MTL	Menthol
$M_{\text{total}}$	Anzahl Metallatome gesamt
MTP	Multiply twinned particles (Mehrfachzwillingspartikel)
$M_w$	Mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
n	Länge der Alkylkette
n	Reaktionsordnung
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernresonanzspektroskopie)
$N_{\text{nn'n'n'}}$	Tetraalkylammonium
$\text{NTf}_2$	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
OES	Optische Emissionsspektroskopie
P	Fitparameter der <i>Ternan-Gleichung</i> ( = 16,26 für $\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{SiO}_2$ )
$p(\text{H}_2)$	Wasserstoffpartialdruck [bar]
PANI	Polyanilin
PC	Berstscheibe
$p_c$	Kritischer Druck [bar]
PFR	Plug flow reactor (Strömungsrohr)
PI	Manometer
PIC	Manometer und Druckregler
$P_{\text{nn'n'n'}}$	Tetraalkylphosphonium
Q	Chinoide Repetiereinheit in Polyanilin
r	Beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit [ $\text{mol s}^{-1} \text{ cm}_{\text{Kat}}^{-3}$ ]
$r_0$	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit [ $\text{mol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ]
RDS	Rate determining step (geschwindigkeitsbestimmender Schritt)
$r_{\text{Molekül}}$	Molekülradius [nm]

$R_p$	Radius eines Katalysatorpartikels [cm]
$r_{\text{Pore}}$	Porenradius [nm]
RTIL	Room temperature ionic liquid
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute [ $\text{g g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ]
S	Selektivität [%]
scCO <sub>2</sub>	Supercritical carbon dioxide (überkritisches Kohlendioxid)
scH <sub>2</sub> O	Supercritical water (überkritisches Wasser)
SCILL	Supported catalyst with ionic layer
$S_i$	Selektivität der Komponente i [%]
SILCA	Supported ionic liquid catalyst
SILP	Supported ionic liquid phase
SMSI	Strong metal-support interaction (Metall-Träger-Wechselwirkung)
$S_{\text{OF}}$	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ]
T	Temperatur [K]
t	Zeit [min]
$T_c$	Kritische Temperatur [K]
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TfO	Trifluormethansulfonat, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
THPC	Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid
TI	Temperaturanzeige
TOF	Turnover frequency [ $\text{s}^{-1}$ ]
$T_R$	Reduktionstemperatur [K]
TSIL	Task-specific ionic liquid
UBK	Unbekannte Produkte
UOL	Ungesättigte Alkohole (Geraniol & Nerol)
UV	Ultraviolett
V	Ventil
$V_i$	Molvolumen der Komponente i [ $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ]
VIS	Visible light (sichtbares Licht)
$V_{\text{Pore}}$	Mittleres Porenvolumen pro Masseneinheit [ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ]

$v_{R\ddot{u}}$	Rührerdrehzahl [ $\text{min}^{-1}$ ]
$w_i$	Gewichtsanteil des Metalls i [Ma.-%]
$x$	Molenbruch
$X$	Umsatz [%]
XANES	X-ray absorption near-edge structure (Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Photoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)

### Griechische Symbole

$\alpha$	Porenfüllgrad
$\Delta_R G^\circ$	Freie Standardreaktionsenthalpie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
$\varepsilon$	Permittivität
$\varepsilon_p$	Porosität eines Katalysators
$\lambda$	Verhältnis von Molekül- zu Porenradius
$\mu$	Dipolmoment [Debye]
$\mu$	Dynamische Viskosität [ $\text{mPa s}$ ]
$\nu$	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\rho$	Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]
$\tau_p$	Tortuosität
$\varphi$	Lösungsmittelassoziationsparameter
$\Phi$	Thiele-Modul
$\Psi_{WP}$	Weisz-Modul

## 8.2 Berechnung von Dispersität und TOF

Die Berechnung der Dispersität bzw. der spezifischen Aktivität (TOF) erfolgte über ein Zwiebelschalenmodell nach *Montejano-Carrizales et al.* [158]. Dazu benötigt werden die Gitterkonstante  $k$  [159] des jeweiligen Metalls (Ag bzw. Au: 0,408 nm und Pt: 0,392 nm) sowie der mittlere Partikeldurchmesser  $d_i$ . Die Schalenanzahl  $n$  wird dann nach Gleichung (A1) berechnet, wobei für die Anzahl nächster Nachbarn  $a_{NN}$  Gleichung (A2) für ein fcc-Gitter<sup>16</sup> verwendet wurde:

$$n = \frac{d_i}{2 \cdot a_{NN}} \quad (A1)$$

$$a_{NN} = \frac{k}{\sqrt{2}} \quad (\text{fcc - Gitter}) \quad (A2)$$

Die Dispersität kann dann über Gleichung (A3) bestimmt werden:

$$D = \frac{30n^2 + 6}{10n^3 + 15n^2 + 11n + 3} \quad (A3)$$

Die TOF lässt sich nun über Gleichung (A4) berechnen, wobei neben der Dispersität  $D$ , die Stoffmenge an umgesetztem Edukt (Cital)  $n_{E,u}$ , die Molmasse des Metalls  $M$ , die für den jeweiligen Umsatz benötigte Zeit  $t$ , der Metallgehalt  $w$  sowie die eingesetzte Katalysatormasse  $m_{Kat}$  benötigt wird:

$$TOF = \frac{n_{E,u} \cdot M}{t \cdot w \cdot m_{Kat} \cdot D} \quad (A4)$$

---

<sup>16</sup> fcc = face centered cubic (kubisch flächenzentriert).

### 8.2.1 Rechenbeispiel für Ag/SiO<sub>2</sub>-3

Berechnung der Dispersität von Ag/SiO<sub>2</sub>-3:

$$k_{\text{Ag}} = 0,408 \text{ nm}$$

$$d_{\text{Ag}} = 4,3 \text{ nm (s. Abbildung 36, S. 68)}$$

Setzt man die Gitterkonstante von Ag in Gleichung (A2) ein, so erhält man für die Anzahl nächster Nachbarn  $a_{\text{NN}}$ :

$$a_{\text{NN}} = \frac{0,408}{\sqrt{2}} = 0,288$$

Für die Schalenanzahl  $n$  ergibt sich somit nach Gleichung (A1):

$$n = \frac{4,3}{2 \cdot 0,288} = 7,45$$

Die Dispersität errechnet sich nach Gleichung (A3) zu:

$$D = \frac{30 \cdot (7,45)^2 + 6}{10 \cdot (7,45)^3 + 15 \cdot (7,45)^2 + 11 \cdot (7,45) + 3} = 0,33$$

Zur Berechnung der TOF wurden beispielhaft die Daten aus dem Versuch von Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in *n*-Hexan bei 160 °C genommen (Details s. Tabelle A29, S. 213). Mit den Werten für  $n_{\text{E,u}} = 0,009 \text{ mol}$  nach einer Zeit  $t = 900 \text{ s}$ , einer Molmasse von  $107,87 \text{ g mol}^{-1}$  und  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$  (9 Ma.-% Ag) erhält man für die TOF schließlich:

$$\text{TOF} = \frac{0,009 \text{ mol} \cdot 107,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{900 \text{ s} \cdot 0,09 \cdot 0,5 \text{ g} \cdot 0,33} = 0,073 \text{ s}^{-1}$$

## 8.3 Abschätzung der Viskosität als Funktion der Temperatur

### 8.3.1 Citral

Die Viskosität von Citral (3,7-Dimethyl-2,6-octadienal) wurde entsprechend der Arbeit von *Mukherjee* [19] nach einer von *Danner* und *Daubert* vorgeschlagenen Methode [175], die basierend auf einer Gruppenbeitragsmethode von *van Velzen* und *Cardozo* ist [176], abgeschätzt (Gl. A5):

$$\log \mu = B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - 3,0 \quad (\text{A5})$$

$$T_0 = 28,86 + 37,439N^* - 1,3547N^{*2} + 0,02076N^{*3} \text{ für } N^* \leq 20$$

$$N^* = N + \sum_i \Delta N_i$$

$$B = B_a + \sum_i \Delta B_i$$

$$B_a = 24,79 + 66,885N^* - 1,3173N^{*2} - 0,00377N^{*3} \text{ für } N^* \leq 20$$

N                      Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül

$\Delta N_i, \Delta B_i$         Beiträge der  $i^{\text{ten}}$  strukturellen / funktionellen Gruppe (s. Tabelle A1)

Mit  $N = 10$  für Citral ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) ergibt sich somit:

$$\sum_i \Delta N_i = 5,854 - 0,56N = 0,254$$

$$N^* = N + \sum_i \Delta N_i = 1,254$$

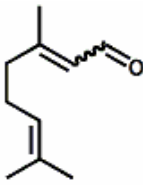
$$\sum_i \Delta B_i = 87,59 - 14,29N^* = -58,94$$

Daraus folgt für  $T_0 = 292,7$  und  $B = 509,1$ . Setzt man die Werte in Gleichung (A5) ein, so erhält man folgende Beziehung:

$$\log \mu = 509,1 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{292,7} \right) - 3,0$$

Für  $T = 433 \text{ K}$  ergibt sich ein Wert für die Viskosität von Citral von  $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ .

**Tabelle A1: Beiträge der strukturellen/funktionellen Gruppe.**

	Gruppe	Häufigkeit	$\Delta N_i$	$\Delta B_i$
Citral	Aldehyd	1	3,38	$146,45 - 25,11 N^*$
	Isoalkan	2	$1,389 - 0,238 N$	15,51
	<i>n</i> -Alken	2	$-0,152 - 0,042 N$	$-44,94 + 5,410 N^*$
	<i>n</i> -Alkan	5	0	0

### 8.3.2 *n*-Hexan

Die Viskosität von *n*-Hexan wurde nach folgender Korrelationsgleichung bestimmt [161]:

$$\log_{10} \mu_{n\text{-Hexan}} = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 \quad (\text{A6})$$

A, B, C und D sind dabei die Regressionskoeffizienten für *n*-Hexan, die in Referenz [161] tabelliert sind.

$$A = -5,0715$$

$$B = 6,5536 \cdot 10^2$$

$$C = 1,2349 \cdot 10^{-2}$$

$$D = -1,5042 \cdot 10^{-5}$$

Nach Gleichung (A6) erhält man somit für die Viskosität von *n*-Hexan bei 433 K einen Wert von  $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$ .

### 8.3.3 [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]

Die Viskosität von [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] bei 433 K wurde nach *Watanabe et al.* [178] über die *Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung* [181] berechnet (Gl. A7).

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp[B/(T - T_0)] \quad (\text{A7})$$

Dabei sind  $\mu_0$  (mPa s), B (K) und  $T_0$  (K) Konstanten, die für die ionische Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] zu 0,25 mPa s, 625 K und 180 K bestimmt wurden. Nach Einsetzen in die Gleichung erhält man für die Viskosität  $\mu$  einen Wert von  $2,96 \cdot 10^{-3}$  Pa s.

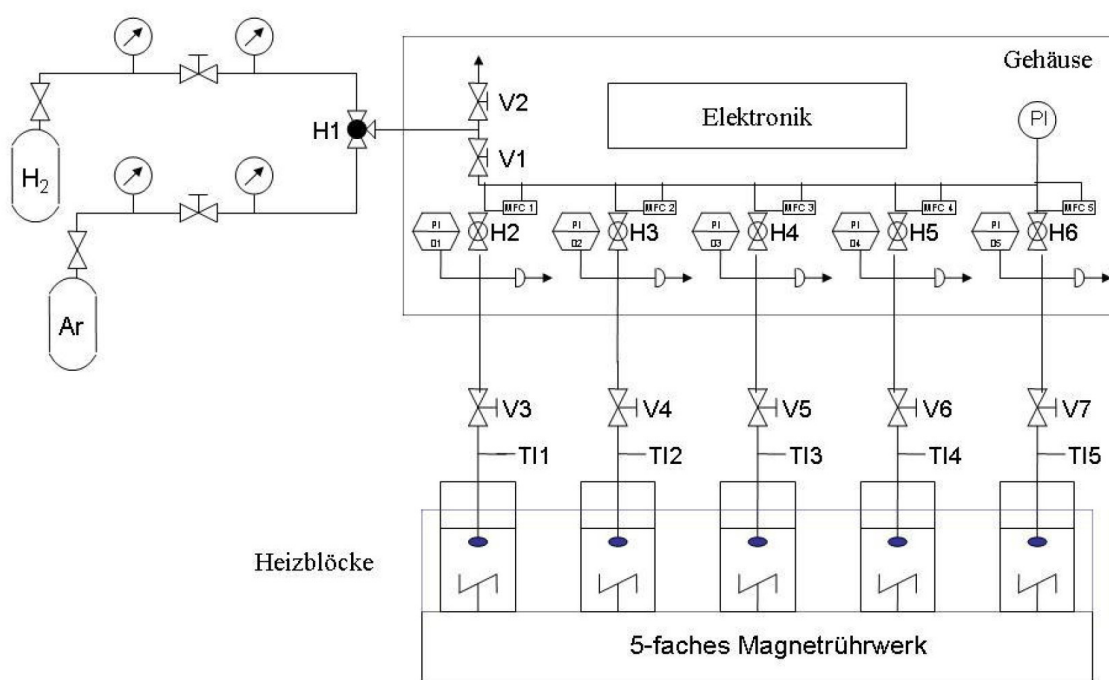


## 8.4 Verwendete Apparaturen und Chemikalien

### 8.4.1 Apparaturen

#### 8.4.1.1 Fließbild der Multibatch-Anlage

In Abbildung 91 ist das zugehörige Fließbild zu Abbildung 32 aufgezeigt. Die Anlage besteht aus fünf 50 mL Edelstahlreaktoren. Eigens dafür angefertigte Tefloneinsätze minimieren katalytische Effekte des Wandmaterials.



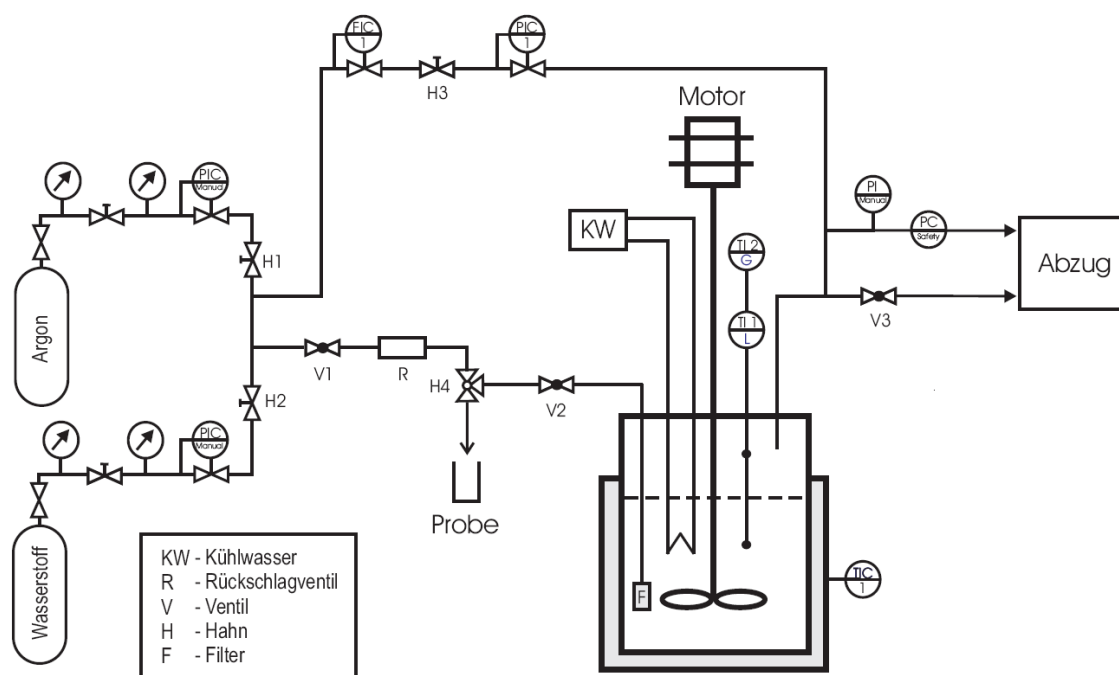
**Abbildung 91: Fließbild der Multibatch-Anlage.**

Die mit Reaktionslösung befüllten und verschraubten Reaktoren werden in zylindrischen Hohlräumen eines Thermostaten (Heizblock) platziert und können jeweils einzeln angesteuert werden, was verschiedene Reaktionsbedingungen während eines Experiments gestattet. Die in den Reaktoren befindlichen kreuzförmigen Rührfische werden durch ein unter dem Thermostaten liegendes Magnetrührwerk (*IKA-Mag*) gerührt. Die Temperatur in den Reaktoren wird über Thermoelemente (TI1 bis TI5) gemessen. Über Nadelventile (V3 bis V7) an den Autoklaven können ebenfalls unterschiedliche Drücke aufgespresst werden. Ein

EDV-Programm steuert neben der Temperatur die fünf Massflowcontroller (MFC1 bis MFC5), wodurch eine Gaseinspeisung während der Reaktion durch Öffnen oder Verschließen der Hähne H2 bis H6 möglich ist. An diesen Hähnen wird darüber hinaus der aktuelle Druck erfasst (PI1 bis PI5). Die Gasversorgung kann über den Dreiwegehahn H1 auf Argon, Wasserstoff oder in Mittelstellung auf „geschlossen“ gestellt werden. Das anschließend angebrachte Nadelventil V1 trennt die komplette Anlage von der Gasversorgung und über V2 können Abgase ausgeschleust werden.

#### 8.4.1.2 Fließbild des Batch-Reaktors

Abbildung 92 zeigt das Fließbild des in Abbildung 33 (oben) dargestellten Reaktors.



**Abbildung 92: Fließbild des Batch-Reaktors.**

Der Edelstahlreaktor besteht aus einem Topf (300 mL) und wird mit zwei halbkreisförmigen Manschetten verschlossen, die wiederum durch eine Ringmanschette geschützt werden. Über den Reaktorkopf sind sämtliche

Instrumente, die für die Durchführung und Steuerung der Reaktion wichtig sind, angebracht. Über die Thermoelemente TI1 und TI2 können sowohl Flüssig- als auch Gasphase kontrolliert werden, ein Manometer (PI) misst den Druck und über einen Bypass ist eine Berstscheibe (PC,  $p_{\max} = 200 \text{ bar}$ ) angebracht. Die Datenerfassung und Regelung der Wasserstoffdosierung (MFC, FIC, *Brooks 5850*) und des Drucks (PIC1) erfolgt über ein Computerprogramm, das auf dem *Visual Basic*-Code basiert und eine graphische Benutzeroberfläche besitzt. Im Falle eines Druckabfalls bzw. durch die Abnahme des Wasserstoffs während der Hydrierung kann so kontinuierlich Wasserstoff nachdosiert werden.

Die Gaszufuhr wird über ein Nadelventil (V2) reguliert, die Hähne H1, H2 und H4 müssen in entsprechende Stellung gebracht werden. Der Kühlwasserkreislauf (KW) gestattet ein effektives Abkühlen des Reaktionsgemisches nach Beendigung der katalytischen Experimente.

Der Rührer (Impeller-Typ) ist über eine Magnetkupplung (ebenfalls wassergekühlt) mit dem Rührmotor verbunden. Die Drehzahl (bis  $1700 \text{ min}^{-1}$ ) kann stufenlos über ein Steuerinstrument (*Parr Instruments 4842*) eingestellt werden. Das Steuerinstrument besitzt neben den Anschlüssen für Thermoelemente und Manometer auch die Regelung des Heizmantels (TIC1, *Watlow, Series 945*). Über V2 und H4 können während der Reaktion Proben aus dem Reaktor entnommen werden, die es ermöglichen, den Reaktionsverlauf darzustellen.

Das in Abbildung 33 (unten) gezeigte, neu aufgebaute Reaktionssystem ähnelt dem eben beschriebenen, außer, dass ein Steuergerät des Typs *Parr Instruments 4843* und an Stelle eines Massendurchflussreglers eine Kombination aus Druckburette und Druckminderer zur Konstanthaltung des Reaktionsdrucks eingesetzt wurden. Zusätzlich können über eine zweite Druckburette, die direkt am Reaktorkopf installiert ist, eine oder mehrere flüssige Komponenten (z. B. eine Hydrierlösung aus Citral und *n*-Hexan) unter Reaktionsbedingungen zugegeben werden.

### 8.4.1.3 Fließbild des Formierofens

Der detaillierte Aufbau des unter 4.1.6 beschriebenen Formierofens ist in folgender Abbildung dargestellt:

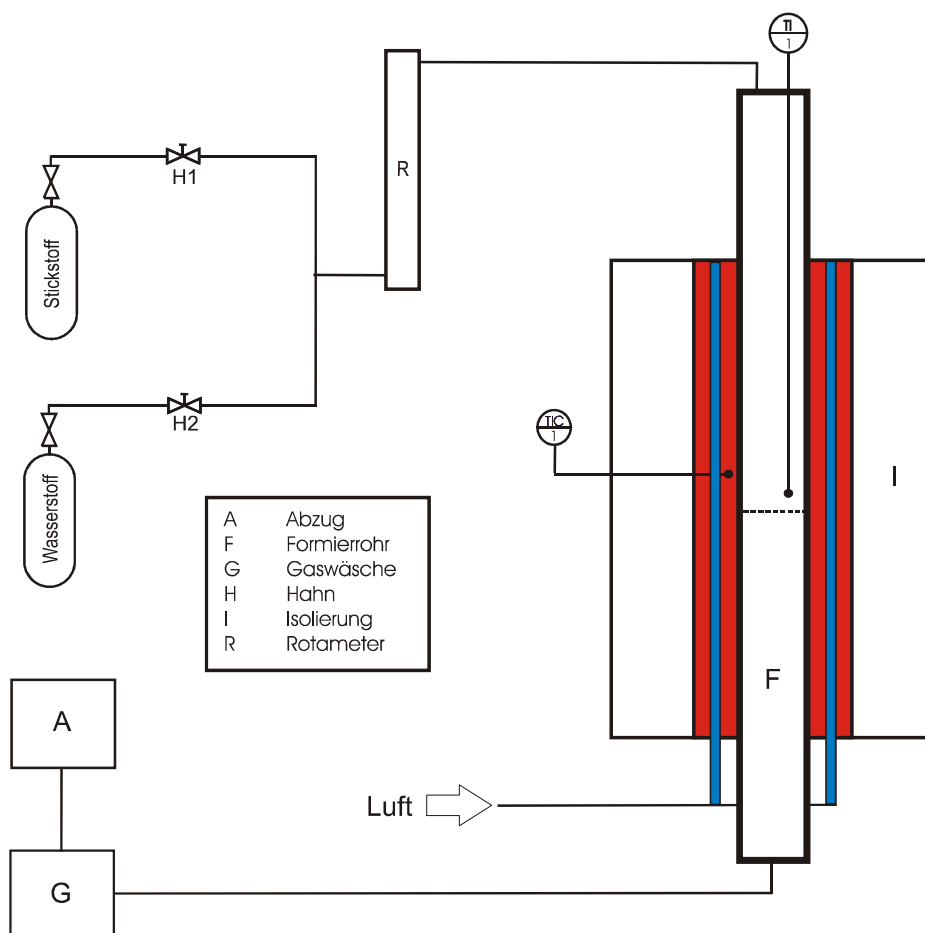


Abbildung 93: Fließbild des Formierofens aus [145].

### 8.4.2 Chemikalien

[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (Merck)

[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (Merck)

[C<sub>4</sub>mim][DCA] (Merck)

[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] (Merck)

[C<sub>4</sub>mpl][NTf<sub>2</sub>] (Merck)

3,7-Dimethyloctanol (3,7-Dimethyloctan-1-ol, Fluka)

Citral (3,7-Dimethyl-octa-2,6-dienal, *Merck*, Gemisch der Isomeren, > 97%)  
Citronellal (3,7-Dimethyl-oct-6-enal, *Merck*)  
Citronellol (3,7-Dimethyl-oct-6-en-1-ol, *Merck*)  
Cyclohexan (*Carl Roth*, 99,9%)  
Dihydrocitronellal (3,7-Dimethyloctanal, *Essencia*)  
Dimethylgoldacetylacetonat (*Strem*, 60 Ma.-% Au)  
Dinatriumtetrachloroplatinat (*Chempur*, 50,2 Ma.-% Pt)  
Ethanol (*Merck*, > 99,9%)  
Ethylacetat (*Riedel-de Haën*, 99,5%)  
Geraniol (*trans*-3,7-Dimethyl-octa-2,6-en-1-ol, *Acros*)  
Hexachloroplatinsäure (*Evonik Degussa*, wässrige Lösung, 25 Ma.-% Pt)  
Isocitral (3,7-Dimethyl-octa-2,7-dienal, *Interbioscreen*, Gemisch der Isomeren)  
Isopropanol (*Merck*, > 99,7%)  
Isopulegol (5-Methyl-2-(prop-1-en-2-yl)-cyclohexan-1-ol, *Fluka*)  
Kieselgel 60 (*Merck*)  
Menthol (2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol, *Acros*)  
Methanol (*Sigma-Aldrich*, > 99,8%, wasserfrei)  
Milchsäure (*Merck*, 95%)  
Nerol (*cis*-3,7-Dimethyl-octa-2,6-en-1-ol, *Acros*)  
*n*-Hexan (*Carl Roth*, > 99%)  
*n*-Tetradecan (*Merck*, 99%)  
*p*-Dioxan (*Merck*, > 99%)  
Polyanilin (*Sigma-Aldrich*, Emeraldinbase,  $M_w = 65.000$ )  
Silberlactat (*Fluka*)  
Silbernitrat (*Carl Roth*)  
Silica „large pore“ (*Alfa Aesar*)  
Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat (*Alfa Aesar*, > 98%, 49,5 Ma.-% Au)  
Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (*Merck*)  
THF (*Merck*, > 99,8%)  
Toluol (*Merck*, > 99,9%)

## 8.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: E-Faktor für verschiedene Industriesegmente [3].	3
Tabelle 2: Henry-Konstante, Wasserstofflöslichkeit, Dichte und Viskosität herkömmlicher Lösungsmittel und ionischer Flüssigkeiten, $T = 293\text{--}298\text{ K}$ , $p = 1\text{ atm}$ [111].	38
Tabelle 3: GC-Analysenbedingungen und Trennsäule.	63
Tabelle 4: Referenzsubstanzen für die Gaschromatographie.	65
Tabelle 5: Raum-Zeit-Ausbeuten für $\text{Ag/SiO}_2\text{-2}$ bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (Bedingungen siehe Abbildung 41 und Abbildung 42).	75
Tabelle 6: Vergleich der Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen bei $X_{\text{Citral}} = 70\%$ .	77
Tabelle 7: Ergebnisse für $\text{Ag/SiO}_2\text{-Katalysatoren}$ in der Citralhydrierung, $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ , $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ , $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ , Lösungsmittel n-Hexan.	84
Tabelle 8: Ergebnisse für $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-}$ , $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-Katalysatoren}$ ( $w_{\text{Pd,Rh}} = 5\text{ Ma.-%}$ ) und $\text{Ag/SiO}_2$ ( $w_{\text{Ag}} = 9\text{ Ma.-%}$ ) in der Multibatch-Anlage, $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 50\text{ mg}$ , $t = 260\text{ min}$ ; Pd, Rh: $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ , Ag: $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ .	87
Tabelle 9: Selektivität zu Citronellal bei einem Citralumsatz von 30% und 70% für $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ in n-Hexan und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ , $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 1,0\text{ g}$ , $c_{\text{Citral},0} = 1,1$ und $1,2\text{ M}$ .	91
Tabelle 10: Aktivitäten von $\text{Pd/C}$ (Charge 1) in n-Hexan und ionischen Flüssigkeiten, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ , $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ , $c_{\text{Citral},0} = 1,1$ und $1,2\text{ M}$ .	92
Tabelle 11: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für $\text{Ag/SiO}_2\text{-4}$ in n-Hexan, $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ , $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 0,5\text{ g}$ bzw. $0,25\text{ g} + 0,25\text{ g SiO}_2$ , $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .	95

Tabelle 12: Einfluss des Lösungsmittels auf Aktivität (Umsatz nach 1 h) und Selektivität (Vergleich bei $X_{\text{Citral}} = 30\%$ ) von Ag/SiO <sub>2</sub> -3, T = 160 °C, $p(\text{H}_2) = 50$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,5$ g, $c_{\text{Citral},0} = 1,1$ M (in [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] 1,2 M).....	97
Tabelle 13: Ergebnisse für Pd/C (Charge 1) in ionischen Flüssigkeiten, T = 50 °C, $p(\text{H}_2) = 10$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,2$ g, $c_{\text{Citral},0} = 1,2$ M, t = 260 min.....	107
Tabelle 14: Einfluss des Lösungsmittels auf Aktivität (Umsatz nach 10 min) und Selektivität (Vergleich bei $X_{\text{Citral}} = 30\%$ bzw. 80%) von Pd/C (Charge 2), T = 50 °C, $p(\text{H}_2) = 10$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,2$ g, $c_{\text{Citral},0} = 1,1$ M (in ILs 1,2 M).....	108
Tabelle 15: Gegenüberstellung von Aktivität (Pd/C-Versuche) und Wasserstofflöslichkeit.....	117
Tabelle 16: Wasserstofflöslichkeiten von Citral und [C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ], T = 30 °C, 29,3 g Citral, 22,3 g [C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] bei verschiedenen Wasserstoffdrücken.....	118
Tabelle 17: Gegenüberstellung von TOF (Ag/SiO <sub>2</sub> -3-Versuche) und Viskosität der Lösungsmittel.....	119
Tabelle 18: Gegenüberstellung von Aktivität (Pd/C-Versuche) und Viskosität der Lösungsmittel.....	120
Tabelle 19: Katalysatoreigenschaften und Reaktionsbedingungen.....	125
Tabelle 20: Physikalische und thermodynamische Daten von Citral.....	125
Tabelle 21: Effektive Diffusivitäten für Wasserstoff und Citral in n-Hexan bei 433 K.....	127
Tabelle 22: Parameter zur Berechnung des Weisz-Moduls.....	128
Tabelle 23: Physikalische und thermodynamische Daten von [C <sub>4</sub> mim]NTf <sub>2</sub> ]....	129
Tabelle 24: Effektive Diffusivitäten für Wasserstoff und Citral in [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] bei 433 K.....	132
Tabelle 25: Vergleich der Diffusivitäten mit Literaturdaten.....	134
Tabelle 26: Charakteristische IR-Banden von Polyanilin, Feststoffprobe als KBr-Pressling.....	136

Tabelle 27: Physisorptionsuntersuchung verschiedener PANI-Chargen. ....	137
Tabelle 28: Vergleich der Partikelgrößen aus XRD und TEM.....	139
Tabelle 29: Ergebnisse für Au/PANI-Katalysatoren in der Citralhydrierung, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 70 bar, m <sub>Kat</sub> = 2,0 g, c <sub>Citral,0</sub> = 0,56 M, Lösungsmittel: n-Hexan.....	141
Tabelle 30: Ergebnisse für polyanilingetragerte Pt-Katalysatoren (Pt/PANI) und Pt auf klassischen Trägermaterialien in der Citralhydrierung, T = 140 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 70 bar, m <sub>Kat</sub> = 1,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 0,56 M, Lösungsmittel: n-Hexan. ....	146

## 8.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung des Rohölpreises am Weltmarkt [2].....	2
Abbildung 2: Zwölf Prinzipien einer „Green Chemistry“ in Form des Akronyms „PRODUCTIVELY“ [4b]. ....	4
Abbildung 3: Technisch bedeutende $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde.....	6
Abbildung 4: Citral und seine beiden Stereoisomere Geranial und Neral.....	7
Abbildung 5: Synthese von Citral aus Isobuten und Formaldehyd. ....	8
Abbildung 6: Reaktionsnetzwerk der Citralhydrierung.....	10
Abbildung 7: Acetalisierung von Citronellal und Weiterhydrierung. ....	11
Abbildung 8: Vereinfachte Darstellung der Decarbonylierung eines primären Alkohols [20].....	11
Abbildung 9: Reaktionsnetzwerk bei der Hydrierung $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde [8]. ....	12
Abbildung 10: Mögliche Adsorbatstrukturen für $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde an Metalloberflächen [8]. ....	13
Abbildung 11: Horiuti-Polanyi-Mechanismus (linker Teil) mit Erweiterungen für $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde [8]. ....	14



Abbildung 12: Elektronische Wechselwirkung eines Moleküls mit einer Metalloberfläche [30].	17
Abbildung 13: Korrelation der Aktivität (TOF) eines Metalls mit dem %d-Charakter [27].	18
Abbildung 14: Anteil von Oberflächenatomen auf Flächen, Ecken und Kanten mit variierender Dispersität [32].	19
Abbildung 15: Modell für Aktivzentren; oben Ir/TiO <sub>2</sub> -LTR und unten Ir/TiO <sub>2</sub> -HTR [41].	21
Abbildung 16: Polarisierte Rh-Sn-Legierung [21].	24
Abbildung 17: HRTEM-Aufnahme von Au-In/ZnO (links) und Oberflächenmodell (rechts); Indium dekoriert bevorzugt die exponierten Flächen der Goldpartikel, während die Kanten unbedeckt bleiben [21,72].	28
Abbildung 18: Allgemeine Grundstruktur von Polyanilin.	32
Abbildung 19: Basen- und Salzform von PANI.	32
Abbildung 20: Au auf Polyanilinfasern (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) [93a].	33
Abbildung 21: Au/PANI-Nanoballs [90].	33
Abbildung 22: VO(acac) <sub>2</sub> /PANI-Komposit [96].	34
Abbildung 23: Hydrierung von Ethylanthrachinon [101].	35
Abbildung 24: Gängige Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten.	36
Abbildung 25: Hydrierung von 1-Hexen mit einem SILP-Katalysator [136].	44
Abbildung 26: Einflussfaktoren auf Aktivität und Selektivität bei heterogenkatalytischen Prozessen [32].	45
Abbildung 27: Schematische Darstellung des Reaktionssystems und der Zielstellungen.	49
Abbildung 28: Synthese eines Ag/SiO <sub>2</sub> -SCILL-Katalysators.	51

Abbildung 29: Struktur von 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid. ....	52
Abbildung 30: Goldsol-Methode. ....	53
Abbildung 31: Struktur von Dimethylgoldacetylacetonat. ....	54
Abbildung 32: Multibatch-Anlage. ....	60
Abbildung 33: Batch-Reaktoren; bestehendes (oben) und neues Reaktionssystem (unten). ....	61
Abbildung 34: Isomerisierung von Citral zu Isocitral. ....	63
Abbildung 35: Gaschromatogramm von Referenzsubstanzen (Methode CITR-07). ....	64
Abbildung 36: TEM-Bilder (links) und Partikelgrößenverteilungen (rechts) von Ag/SiO <sub>2</sub> -1 (oben; Ag-Lactat, Silicagel large pore) und Ag/SiO <sub>2</sub> -3 (unten; AgNO <sub>3</sub> , Kieselgel 60). ....	68
Abbildung 37: Umsatz-Temperatur-Diagramm für Ag/SiO <sub>2</sub> -1 in n-Hexan, T = 40-180 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 50 mg, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	69
Abbildung 38: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO <sub>2</sub> -2 bei verschiedenen Temperaturen in n-Hexan, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	70
Abbildung 39: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO <sub>2</sub> -4 bei verschiedenen Drücken in n-Hexan, T = 160 °C, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	72
Abbildung 40: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO <sub>2</sub> -4 mit verschiedenen Katalysatormassen in n-Hexan, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	73
Abbildung 41: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO <sub>2</sub> -2 mit verschiedenen Anfangskonzentrationen in n-Hexan, T = 180 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g. ....	74

Abbildung 42: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Ag/SiO <sub>2</sub> -2 in reinem Citral, T = 180 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 1,0 g, c <sub>Citral,0</sub> = 5,8 M.....	75
Abbildung 43: Umsatz-Zeit-Verlauf der Recyclingversuche für Ag/SiO <sub>2</sub> -4 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 1,0 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	76
Abbildung 44: Umsatz-Zeit-Verlauf für die Hydrierung von Geraniol und Citronellal mit Ag/SiO <sub>2</sub> -5 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>0</sub> = 1,1 M.....	78
Abbildung 45: Relatives Auftreten N(C <sub>j</sub> )/N <sub>S</sub> verschiedener Oberflächenatome als Funktion der Silberpartikelgröße d <sub>Ag</sub> nach van Hardeveld und Hartog aus Ref. [32] (links) und Kennzeichnung von Atomen an Eck- (blau), Kanten- (grau) und Flächenpositionen (rot) eines idealen Kuboktaeders (rechts) [147]. ....	79
Abbildung 46: HRTEM-Aufnahme eines Silberpartikels von einem Ag/SiO <sub>2</sub> - Katalysator, der atomare Stufen an der Oberfläche aufweist [77]. ....	80
Abbildung 47: Strukturen von [AgO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H] in festem Zustand (links) und in Lösung (rechts). ....	83
Abbildung 48: TG (links) und DSC (rechts) von [AgO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H] (Trägerstrom Stickstoff, Heizrate 8 K min <sup>-1</sup> ) [153]. ....	83
Abbildung 49: TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Ag/SiO <sub>2</sub> -5. ....	84
Abbildung 50: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Ag/SiO <sub>2</sub> -Katalysatoren in n-Hexan, T = 180 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	85
Abbildung 51: Struktur von Trihexyltetradecylphosphonium- bis(trifluormethylsulfonyl)imid. ....	88
Abbildung 52: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in n-Hexan (oben) und [P <sub>66614</sub> ][NTf <sub>2</sub> ] (unten), T = 140 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 70 bar, m <sub>Kat</sub> = 1,0 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 (n-Hexan) und 1,2 M (IL), t = 260 min. ....	89
Abbildung 53: Struktur von 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat.....	90

Abbildung 54: Umsatz-Zeit-Verlauf für Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in n-Hexan und [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ], T = 65 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 70 bar, m <sub>Kat</sub> = 1,0 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 (n-Hexan) und 1,2 M (IL).....	91
Abbildung 55: Umsatz-Zeit-Verlauf für Pd/C (Charge 1) in n-Hexan, [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] und [C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ], T = 50 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,2 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 und 1,2 M. ....	92
Abbildung 56: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Umsatz, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.....	93
Abbildung 57: Konzentrations-Zeit-Verlauf für Ag/SiO <sub>2</sub> -4 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.....	94
Abbildung 58: ln-ln-Auftragung von Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und Metallbeladung der Ag-Katalysatoren (Geradengleichung: y = 1,236x – 8058). ....	95
Abbildung 59: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Ag/SiO <sub>2</sub> -1 in n-Hexan und [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ], T = 140 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,0 M, t = 260 min. ....	98
Abbildung 60: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Ag/SiO <sub>2</sub> -3 in Ethanol, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	99
Abbildung 61: Initiale TOF (nach 15 min) der Citralhydrierung in Abhängigkeit von der Permittivität der Lösungsmittel, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M (in [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] 1,2 M). ....	101
Abbildung 62: Initiale TOF (nach 15 min) der Citralhydrierung in Abhängigkeit des Dipolmoments der Lösungsmittel, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	102
Abbildung 63: Initiale TOF in Abhängigkeit der Permittivität (●) und des Dipolmoments (■) der Lösungsmittel, T = 100 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 20 bar, c <sub>Citral,0</sub> = 1,0 M, aus Ref. [57a].....	102

Abbildung 64: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Ag/SiO <sub>2</sub> -3 in n-Hexan, Isopropanol und einer Mischung aus n-Hexan:Isopropanol 1:1 (v/v), T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.....	103
Abbildung 65: Schematische Darstellung eines mit ionischer Flüssigkeit beschichteten Ag/SiO <sub>2</sub> -Katalysators (SCILL). ....	104
Abbildung 66: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für beschichteten (SCILL, [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]) und unbeschichteten Ag/SiO <sub>2</sub> -Katalysator in n-Hexan, T = 160 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 50 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,5 g bzw. 0,64 g (mit IL), c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	105
Abbildung 67: Strukturen von 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (links) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (rechts). ....	107
Abbildung 68: Umsatz-Zeit-Verlauf für Pd/C (Charge 2) in Methanol und Ethanol, T = 50 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,2 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.....	109
Abbildung 69: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Pd/C (Charge 2) in Toluol, T = 50 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,2 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M. ....	110
Abbildung 70: Umsatz an Citral (nach 10 min) in Abhängigkeit von der Permittivität (oben) und dem Dipolmoment (unten) der Lösungsmittel, T = 50 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,2 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 M (in [C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] und [C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] 1,2 M).....	111
Abbildung 71: Struktur von 1-Butyl-3-methylimidazolium-dicyanamid. ....	113
Abbildung 72: Sicherheitstechnische Untersuchung von [C <sub>4</sub> mim][DCA]. ....	114
Abbildung 73: Umsatz-Zeit-Verlauf für Pd/C (Charge 2) in n-Hexan und [C <sub>4</sub> mim][DCA], T = 50 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,2 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,1 und 1,2 M. ....	114
Abbildung 74: Umsatz- und Selektivitäts-Zeit-Verlauf für Pd/C (Charge 2) in [C <sub>4</sub> mim][DCA], T = 50 °C, p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar, m <sub>Kat</sub> = 0,2 g, c <sub>Citral,0</sub> = 1,2 M.....	115

Abbildung 75: Selektive Hydrierung von Citral zu Citronellal mit einem Pd/C-SCILL-Katalysator [163].	116
Abbildung 76: IR-Spektrogramme verschiedener PANI-Chargen	136
Abbildung 77: HRTEM (links) und Übersichtsaufnahme (Mitte) von Au/PANI-2; (rechts) Partikelgrößenverteilung [142].	138
Abbildung 78: TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Au/PANI-3.	138
Abbildung 79: XRD-Aufnahmen von Au/PANI-2 (links) und Au/PANI-3 (rechts).	139
Abbildung 80: TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Au/PANI-4.	140
Abbildung 81: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Au/PANI-2 in n-Hexan, $T = 160\text{ °C}$ , $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 2,0\text{ g}$ , $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .	142
Abbildung 82: TEM-Bild (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Au/PANI-2R.	142
Abbildung 83: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Au/PANI-2R in n-Hexan, $T = 160\text{ °C}$ , $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 2,0\text{ g}$ , $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .	143
Abbildung 84: TEM-Bilder und Partikelgrößenverteilung (rechts) von Pt/PANI-3.	145
Abbildung 85: Umsatz-Zeit-Verlauf (oben) und Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (unten) für Pt/PANI-1 in n-Hexan, $T = 140\text{ °C}$ , $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ , $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .	147
Abbildung 86: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Pt/G und Pt/C in n-Hexan, $T = 140\text{ °C}$ , $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ , $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ , $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .	148
Abbildung 87: Normierte X-ray Pt 4f- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von Pt/PANI-2.	149

---

Abbildung 88: Normierte X-ray Pt 4f- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von Pt/PANI-3. ....	150
Abbildung 89: Anpassung der FT mit einem zweischaligen Pt-O-Modell. ....	152
Abbildung 90: Pt/PANI-Katalysatoren nach Syntheseroute und jeweiliges Hauptprodukt in der Hydrierung von Citral. ....	154
Abbildung 91: Fließbild der Multibatch-Anlage. ....	188
Abbildung 92: Fließbild des Batch-Reaktors.....	189
Abbildung 93: Fließbild des Formierofens aus [145]. ....	191

## 8.7 Tabellarische Messprotokolle der Batch-Versuche

In diesem Kapitel sind die Messprotokolle der einzelnen Versuche aufgeführt. Um die Versuche eindeutig zuordnen zu können, ist in der ersten Zeile jeweils ein Verweis auf die Tabelle und/oder Abbildung plus die Seitenzahl im Manuskript angegeben, in der die Daten gelistet und/oder graphisch dargestellt sind. In den Tabellen werden standardisiert die Zeit ( $t$  in Minuten), der Umsatz an Citral ( $X_{\text{Citral}}$ ) sowie folgende Selektivitäten angegeben:

- Citronellal:  $S_{\text{CAL}}$
- Geraniol & Nerol:  $S_{\text{UOL}}$
- Citronellol:  $S_{\text{COL}}$
- Dihydrocitronellal:  $S_{\text{DHC}}$
- 3,7-Dimethyloctanol:  $S_{\text{DMO}}$
- Isopulegol:  $S_{\text{IP}}$
- *cis*- & *trans*-Isocitral:  $S_{\text{ISO}}$
- unbekannte bzw. nicht identifizierte Produkte:  $S_{\text{UBK}}$

Da die GC-Methode, wie unter 4.2.4 beschrieben, weiterentwickelt bzw. Dihydrocitronellal (DHC) und Isocitral (ISO) erst im Laufe der Arbeit implementiert wurden, konnten bei einigen Versuchen diese beiden Substanzen nicht zugeordnet werden. Wenn dies der Fall ist, dann sind die Selektivitäten zu DHC und/oder ISO in den Tabellen nicht gelistet. Sollten, wie bei den Versuchen in Methanol und Ethanol, die jeweiligen Acetale des Citrals entstehen, so werden diese in der entsprechenden Tabelle dargestellt und unter Umständen ein Produkt, welches nicht im Reaktionsgemisch vorhanden war, dadurch ersetzt.



**Tabelle A2: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-2 in n-Hexan, T = 120 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 38, S. 70									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	1,2								
30	1,5								
60	2,9	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	11,1	14,7	78,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1
180	15,5	12,3	77,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,3
260	20,4	11,6	79,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0
360	26,3	12,0	81,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0
480	32,9	9,7	86,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3
600	34,3	10,1	83,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6

**Tabelle A3: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-2 in n-Hexan, T = 140 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 38, S. 70									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
30	2,3	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	5,2	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	9,9	13,8	86,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
180	18,0	12,5	87,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
260	29,2	11,0	85,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7
360	42,8	10,3	85,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,1
420	52,8	9,5	82,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	7,0
540	70,2	8,6	83,4	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2

**Tabelle A4: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-2 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 38, S. 70									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	3,8								
30	7,4	18,2	81,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	14,0	15,4	84,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	28,0	12,5	84,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4
180	40,2	11,2	82,3	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	3,8
260	52,9	10,6	82,8	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	4,2
360	63,2	9,9	78,3	1,4	0,0	0,0	0,0	2,2	8,2
420	73,7	8,8	78,2	1,8	0,0	0,0	1,0	2,1	8,2
480	80,3	8,9	80,3	2,3	0,0	0,0	0,0	2,2	6,3
540	80,3	8,9	80,3	2,3	0,0	0,0	0,0	2,2	6,3

**Tabelle A5: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-2 in n-Hexan, T = 180 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 38, S. 70									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	6,1								
30	13,2	16,3	83,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	24,1	12,0	77,8	0,0	0,0	0,0	0,0	4,6	5,6
120	43,2	10,2	78,4	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	8,3
180	61,5	8,1	74,5	2,4	0,0	0,0	1,2	2,6	11,2
260	85,9	5,5	74,4	4,4	0,0	0,0	1,6	2,2	11,9
360	93,8	3,9	73,5	5,9	0,0	0,0	2,0	2,3	12,5
420	100,0	1,3	70,7	7,5	0,0	0,0	2,4	2,1	15,9

**Tabelle A6: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 25 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 39, S. 72									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
7	8,5	16,8	83,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	12,0	12,2	87,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	19,9	10,4	89,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	31,3	9,7	85,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,7
120	46,3	9,0	82,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	7,3
180	54,1	8,6	81,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	8,8
260	77,1	7,3	80,3	1,9	0,0	0,0	0,0	1,4	9,1
360	87,7	6,3	79,7	2,7	0,0	0,0	0,0	1,3	10,0
480	94,8	4,9	79,4	3,8	0,0	0,0	0,7	1,3	9,9

**Tabelle A7: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 39, S. 72									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
7	6,2	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	10,3	10,5	89,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	16,5	11,3	88,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	27,8	11,1	86,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8
120	43,3	10,5	84,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1
180	59,9	9,3	82,0	1,2	0,0	0,0	0,0	1,1	6,5
260	75,7	8,3	81,0	1,9	0,0	0,0	0,0	1,0	7,9
360	87,5	6,9	81,1	2,9	0,0	0,0	0,0	1,0	8,1
420	91,8	6,1	81,2	3,5	0,0	0,0	0,0	1,0	8,1
480	95,2	5,1	80,6	4,2	0,0	0,0	0,6	1,0	8,5

**Tabelle A8: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 75 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 39, S. 72									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
7	8,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	13,6	10,1	89,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	22,0	10,2	89,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	38,0	9,7	87,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9
120	61,0	9,5	83,3	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	5,9
180	77,5	7,5	83,3	1,9	0,0	0,0	0,0	0,8	6,5
260	90,3	6,4	82,2	3,1	0,0	0,0	0,6	0,8	6,9
360	97,4	4,3	82,3	4,7	0,0	0,0	0,7	0,8	7,2
420	98,8	3,2	81,8	5,7	0,0	0,0	0,8	0,8	7,7

**Tabelle A9: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,25 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 40, S. 73									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
7	5,6	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	8,8	11,9	88,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	13,0	11,9	88,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	22,1	11,7	88,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	38,2	11,0	85,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6
180	51,4	9,7	80,3	1,1	0,0	0,0	0,0	1,3	7,6
260	65,6	8,9	80,3	1,6	0,0	0,0	0,0	1,3	8,0
360	78,8	7,8	79,8	2,2	0,0	0,0	0,7	1,3	8,2
480	89,0	6,7	79,5	3,3	0,0	0,0	0,8	1,2	8,5

**Tabelle A10: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 40, S. 73									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
7	16,8	10,9	89,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	28,7	9,2	87,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,8
30	44,1	8,5	85,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1
60	67,1	7,6	83,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	7,9
120	89,9	5,9	82,2	2,9	0,0	0,0	0,0	0,7	8,4
180	97,7	3,8	82,2	4,6	0,0	0,0	0,0	0,6	8,6
260	100,0	2,0	80,9	6,6	0,0	0,0	0,7	0,7	9,0

**Tabelle A11: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-2 in n-Hexan, T = 180 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 2,8 M.**

Abbildung 41, S. 74									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	3,0								
30	7,6	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	15,4	14,6	78,7	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7	0,0
120	26,3	12,4	75,2	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	7,8
180	42,5	10,6	75,9	0,0	0,0	0,0	0,0	3,9	9,7
260	64,1	8,3	73,6	2,3	0,0	0,0	1,6	3,5	10,8
360	84,9	5,6	71,8	3,6	0,0	0,0	2,1	3,1	13,8
420	94,9	3,5	71,5	4,9	0,0	0,0	2,5	2,9	14,6

**Tabelle A12: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-2 in reinem Citral, T = 180 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g, V<sub>Citral</sub> = 85 mL.**

Abbildung 42, S. 75									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	1,6	0,0	76,1	0,0	0,0	0,0	0,0	23,9	0,0
30	11,1	11,7	69,4	0,0	0,0	0,0	0,0	7,5	11,3
60	24,2	10,5	69,4	0,0	0,0	0,0	1,4	6,8	11,9
120	46,0	9,2	69,2	1,0	0,0	0,0	1,4	6,6	12,7
180	66,6	7,6	67,9	1,6	0,0	0,0	1,7	6,2	15,0
260	82,1	6,1	68,4	2,5	0,0	0,0	2,3	5,9	14,9
420	90,6	4,4	67,8	3,4	0,0	0,0	2,8	5,8	15,7

**Tabelle A13: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan – Recycling 1, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 43, S. 76									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
7	6,3	13,3	86,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	10,5	12,0	88,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	17,2	11,2	88,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	31,7	10,8	86,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9
120	53,9	9,7	84,2	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0
180	71,3	8,4	82,3	1,7	0,0	0,0	0,0	1,0	6,6
260	86,8	6,9	81,7	2,8	0,0	0,0	0,7	1,0	6,9
360	96,3	5,0	81,7	4,3	0,0	0,0	0,8	0,9	7,2

**Tabelle A14: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan – Recycling 2, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g,****c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 43, S. 76									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
7	5,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	8,3	11,3	88,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	13,8	11,6	88,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	24,8	11,8	85,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6
120	43,9	10,9	85,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4
210	66,3	9,2	81,7	1,5	0,0	0,0	0,0	1,1	6,5
260	75,5	8,5	81,7	1,9	0,0	0,0	0,0	1,1	6,8
360	88,2	7,0	80,6	2,9	0,0	0,0	0,7	1,1	7,7

**Tabelle A15: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan – Recycling 3, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g,****c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 43, S. 76									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
7	6,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	8,1	12,1	87,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	12,7	12,7	87,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	22,2	12,4	87,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	38,4	11,4	85,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2
180	52,7	10,1	82,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	6,1
260	68,7	9,0	80,8	1,5	0,0	0,0	0,0	1,2	7,5
360	83,2	7,6	80,4	2,4	0,0	0,0	0,7	1,2	7,7

**Tabelle A16: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan – Recycling 4, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g,****c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 43, S. 76									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
7	3,4	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	5,3	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	8,6	12,6	87,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	15,8	14,0	86,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	28,4	12,6	84,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6
180	39,7	10,8	82,8	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	4,8
260	54,4	9,9	83,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	5,2
360	70,7	8,7	79,8	1,6	0,0	0,0	0,8	1,6	7,6

**Tabelle A17: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-5 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 44, S. 78				
t [min]	X <sub>Geraniol</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	1,0	0,0	0,0	100,0
30	1,6	0,0	0,0	100,0
60	2,9	0,0	0,0	100,0
180	3,3	0,0	0,0	100,0
360	3,4	0,0	0,0	100,0

**Tabelle A18: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-5 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 44, S. 78						
t [min]	X <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0					
15	7,2	0,0	15,8	0,0	30,5	53,7
30	8,9	8,9	11,7	0,0	29,6	49,9
60	8,7	11,5	10,7	0,0	30,8	47,1
180	12,4	17,0	8,7	0,0	32,9	41,3
360	28,2	31,8	3,8	0,0	34,3	30,1
480	39,0	35,1	2,9	0,0	34,1	27,9

**Tabelle A19: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-5 in n-Hexan, T = 180 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 7, S. 84; Abbildung 50, S. 85									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
15	2,9								
30	5,9	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	11,0	21,8	78,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	23,8	17,1	76,2	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7	0,0
180	37,7	13,2	71,4	0,0	0,0	0,0	1,9	4,4	9,0
260	59,0	10,6	72,5	1,7	0,0	0,0	2,4	4,0	8,8
360	82,7	7,8	69,4	2,6	0,0	0,0	3,1	3,6	13,5
420	93,0	5,8	69,5	3,3	0,0	0,0	3,7	3,4	14,3

**Tabelle A20: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-6 in n-Hexan, T = 180 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

<b>Tabelle 7, S. 84; Abbildung 50, S. 85</b>									
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DHC</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>ISO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>SUBK</sub> [%]</b>
0	0,0								
7	6,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	6,4	22,1	77,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	14,6	15,5	84,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	26,7	14,2	77,7	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7	4,4
120	41,9	13,8	73,3	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	8,9
180	55,2	12,2	69,7	1,3	0,0	0,0	1,6	4,1	11,1
260	68,2	10,8	69,7	1,6	0,0	0,0	1,8	4,2	11,9
360	80,3	9,1	70,4	2,2	0,0	0,0	2,1	4,4	11,8
420	84,7	8,3	70,1	2,7	0,0	0,0	2,5	4,6	11,9

**Tabelle A21: 5Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in n-Hexan, T = 140 °C, p(H<sub>2</sub>) = 70 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

<b>Abbildung 52, S. 89</b>								
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DHC</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>SUBK</sub> [%]</b>
0	0,0							
5	13,2	68,5	24,0	7,6	0,0	0,0	0,0	0,0
30	37,4	19,8	70,0	5,1	0,0	0,0	0,0	5,1
60	61,6	13,5	73,9	6,8	0,0	0,0	0,0	5,8
120	90,6	7,7	73,4	12,6	0,0	0,0	0,0	6,3
180	98,5	1,8	64,5	24,1	0,0	0,8	0,0	8,8
260	99,1	0,1	3,7	1,3	0,0	93,9	0,0	1,0
300	100,0	0,0	0,7	0,2	0,0	98,5	0,0	0,6

**Tabelle A22: 5Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>], T = 140 °C, p(H<sub>2</sub>) = 70 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,2 M.**

<b>Abbildung 52, S. 89</b>								
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>MTL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>SUBK</sub> [%]</b>
0	0							
3	1,2	100	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0
30	21,8	27,1	58,1	8,5	0,0	0,0	0,0	6,3
60	39,5	17,9	60,6	10,2	0,0	0,0	0,0	11,3
120	62,3	11,0	62,8	16,0	0,0	0,0	0,0	10,2
180	81,9	6,8	59,8	23,9	0,0	0,0	0,0	9,5
260	92,8	2,6	41,8	31,0	0,0	0,7	2,7	21,2

**Tabelle A23: 5Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in n-Hexan, T = 65 °C, p(H<sub>2</sub>) = 70 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 9, S. 91; Abbildung 54, S. 91								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
1	14,2	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	38,2	93,7	0,0	1,2	0,0	0,0	3,5	1,7
20	52,8	92,8	0,0	1,1	0,0	0,0	3,8	2,3
30	63,3	93,0	0,0	1,1	0,0	0,0	3,8	2,1
60	82,0	92,6	0,0	1,2	0,0	0,0	4,2	2,1
90	93,1	91,6	0,0	1,3	0,0	0,0	4,8	2,2
120	98,3	90,1	0,0	1,6	0,0	0,0	5,1	3,2
180	98,6	88,1	0,0	2,8	0,0	0,0	5,1	4,1
260	98,1	85,5	0,0	4,4	0,0	0,0	5,1	5,1

**Tabelle A24: 5Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], T = 65 °C, p(H<sub>2</sub>) = 70 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,0 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,2 M.**

Tabelle 9, S. 91; Abbildung 54, S. 91								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
10	16,0	95,8	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	0,0
20	25,8	91,5	0,0	4,1	0,0	0,0	4,4	0,0
30	35,3	90,2	0,0	4,0	0,0	0,0	3,7	2,2
60	46,5	89,6	0,0	4,0	0,0	0,0	3,9	2,5
90	56,0	89,0	0,9	3,9	0,0	0,0	3,8	2,3
120	61,0	89,1	0,9	4,0	0,0	0,0	3,8	2,2
180	69,6	88,9	0,9	4,1	0,0	0,0	4,0	2,0
60	76,4	87,8	0,0	4,2	0,0	0,0	4,9	3,1

**Tabelle A25: 10Pd/C (Charge 1) in n-Hexan, T = 50 °C, p(H<sub>2</sub>) = 10 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,2 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 55, S. 92							
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0						
5	52,1	97,6	0,0	0,0	0,0	2,4	0,0
10	68,7	97,5	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0
20	80,7	97,5	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0
30	85,7	97,7	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0
60	92,9	97,5	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0
90	96,8	97,1	0,0	0,0	0,0	2,9	0,0
120	98,1	97,3	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0
180	99,2	97,2	0,0	0,0	0,0	2,8	0,0
260	100,0	97,4	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0



**Tabelle A26: 10Pd/C (Charge 1) in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], T = 50 °C, p(H<sub>2</sub>) = 10 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,2 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,2 M.**

Abbildung 55, S. 92							
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0						
5	30,6	82,7	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3
10	42,4	83,8	0,0	0,0	0,0	1,1	15,1
20	50,5	85,8	0,0	0,0	0,0	1,1	13,1
30	56,1	85,8	0,0	0,0	0,0	1,1	13,1
60	62,7	88,1	0,0	0,0	0,0	1,2	10,7
90	66,2	89,0	0,0	0,0	0,0	1,3	9,7
120	69,3	89,4	0,0	0,0	0,0	1,3	9,3
180	73,4	90,2	0,0	0,0	0,0	1,3	8,5
260	77,0	90,2	0,0	0,0	0,0	1,3	8,5

**Tabelle A27: 10Pd/C (Charge 1) in [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], T = 50 °C, p(H<sub>2</sub>) = 10 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,2 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,2 M.**

Abbildung 55, S. 92							
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0						
10	22,5	90,9	0,0	0,0	0,0	0,0	9,1
20	29,1	98,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9
30	40,1	88,8	0,0	0,0	0,0	0,0	11,2
60	48,7	88,3	0,0	0,0	0,0	0,0	11,7
90	55,8	88,9	0,0	0,0	0,0	0,0	11,1
120	61,7	89,3	0,0	0,0	0,0	0,0	10,7
180	65,7	89,6	0,0	0,0	0,0	0,0	10,4
260	72,1	89,3	0,0	0,0	0,0	0,0	10,2

**Tabelle A28: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-4 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,25 g + 0,25 g SiO<sub>2</sub>, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 11, S. 95									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	4,6	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	6,8	16,7	83,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	11,1	15,9	84,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	12,3	18,6	81,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
180	17,7	17,1	82,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
260	26,3	15,8	78,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	3,2
390	36,4	14,2	76,9	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	5,8
480	51,1	11,2	74,1	1,2	0,0	0,0	1,3	2,7	9,5

**Tabelle A29: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 12, S. 97; Abbildung 64, S. 103									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0								
15	7,8	9,6	90,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	43,9	8,8	87,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2
60	47,7	8,1	83,4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	6,4
120	60,7	6,7	81,5	1,2	0,0	0,0	0,0	1,6	9,0
180	78,6	5,9	80,3	1,8	0,0	0,0	0,7	1,5	9,8
260	91,3	4,7	79,9	2,7	0,0	0,0	0,9	1,3	10,5
360	97,2	3,2	80,3	3,9	0,0	0,0	1,2	1,3	10,1
420	98,8	2,4	80,5	4,5	0,0	0,0	1,3	1,3	10,0
480	100,0	1,8	80,1	4,9	0,0	0,0	1,4	1,3	10,5

**Tabelle A30: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in Cyclohexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 12, S. 97									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	3,8	9,9	90,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	15,6	8,6	84,3	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	3,7
60	31,8	8,0	83,7	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	5,9
120	54,6	7,0	81,4	1,0	0,0	0,0	0,0	1,8	8,8
180	73,5	6,0	80,3	1,5	0,0	0,0	0,8	1,7	9,7
260	85,4	4,8	79,8	2,3	0,0	0,0	1,0	1,5	10,5
360	95,5	3,6	80,1	3,2	0,0	0,0	1,3	1,4	10,5
420	97,8	2,7	79,8	3,7	0,0	0,0	1,4	1,4	10,9
480	100,0	2,1	80,2	4,3	0,0	0,0	1,6	1,4	10,4

**Tabelle A31: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in p-Dioxan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 12, S. 97									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
7	3,3	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	10,0	9,1	85,2	0,0	0,0	0,0	0,0	5,7	0,0
30	17,5	8,8	83,3	0,0	0,0	0,0	0,0	3,9	4,0
60	31,2	8,5	82,5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	6,4
120	51,2	8,0	79,9	1,2	0,0	0,0	0,0	1,9	9,1
180	62,5	7,1	79,4	1,6	0,0	0,0	0,7	1,7	9,4
260	76,6	6,3	78,7	2,4	0,0	0,0	0,8	1,6	10,2
360	85,9	5,4	78,2	3,0	0,0	0,0	1,0	1,5	10,9
420	91,9	4,6	78,3	3,7	0,0	0,0	1,1	1,5	10,9
480	94,0	4,2	78,2	4,0	0,0	0,0	1,1	1,4	10,9

**Tabelle A32: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in Toluol, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 12, S. 97									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
7	3,1	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	4,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	8,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	15,2	6,6	87,2	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	0,0
120	25,0	5,7	81,3	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	8,1
180	34,4	5,3	82,2	0,0	0,0	0,0	0,0	4,7	7,8
260	42,3	4,7	81,6	0,0	0,0	0,0	1,5	4,7	7,5
360	52,5	4,2	82,1	0,0	0,0	0,0	1,7	4,7	7,3
420	57,3	3,9	81,5	0,0	0,0	0,0	1,9	4,7	8,1
480	62,1	3,4	79,6	0,0	0,0	0,0	2,0	4,6	10,4

**Tabelle A33: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in Ethylacetat, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 12, S. 97									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
15	1,6	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	5,8	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	11,3	10,5	89,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
180	24,6	9,7	85,9	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	0,0
260	24,0	8,9	81,5	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	6,1
360	28,0	8,4	78,6	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	9,9
420	52,7	7,9	77,1	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	12,0
480	79,4	7,8	77,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	12,2

**Tabelle A34: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in THF, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 12, S. 97									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
7	2,8	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	5,7	9,6	90,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	10,2	8,8	87,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,8
60	23,7	8,8	83,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	5,9
120	46,3	8,4	82,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	7,7
180	61,1	7,4	81,6	1,5	0,0	0,0	0,0	1,5	8,2
260	74,2	6,9	80,6	2,0	0,0	0,0	0,0	1,4	9,1
360	85,2	6,1	79,9	2,7	0,0	0,0	0,7	1,3	9,2
420	94,5	6,4	82,7	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	7,7
480	97,5	6,7	81,8	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	7,7

**Tabelle A35: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in 1-Decanol, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 12, S. 97									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	3,1								
7	8,2	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	13,3	8,0	85,6	0,0	0,0	0,0	0,0	6,4	0,0
30	18,8	7,3	79,8	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	8,4
60	35,3	7,0	79,4	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3	10,3
120	56,8	6,2	79,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	11,9
180	70,9	5,4	78,4	0,0	0,0	0,0	0,9	2,6	12,6
260	84,4	4,3	79,3	0,0	0,0	0,0	1,2	2,5	12,6
360	93,7	3,1	79,0	0,0	0,0	0,0	1,5	2,4	14,0
420	96,5	2,3	79,0	0,0	0,0	0,0	1,7	2,4	14,6
480	96,6	2,3	79,0	0,0	0,0	0,0	1,7	2,4	14,6

**Tabelle A36: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,2 M.**

Tabelle 12, S. 97									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0								
15	5,5	0,0	39,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	60,2
30	7,0	0,0	44,5	0,0	0,0	0,0	0,0	9,5	46,0
60	9,8	8,5	61,3	0,0	0,0	0,0	0,0	8,5	21,6
120	21,0	7,0	46,5	0,0	0,0	0,0	0,0	7,4	39,1
180	23,9	6,6	43,6	0,0	0,0	0,0	0,0	8,9	40,9
260	27,8	5,9	34,5	0,0	0,0	0,0	0,0	11,4	48,3
360	31,2	5,1	26,1	0,0	0,0	0,0	2,6	13,6	52,7
420	33,5	4,7	21,7	0,0	0,0	0,0	2,7	14,1	56,8
480	36,3	4,4	17,9	0,0	0,0	0,0	2,9	14,8	60,2

**Tabelle A37: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in Isopropanol, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Tabelle 12, S. 97; Abbildung 64, S. 103									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	8,8	9,8	90,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	14,0	9,8	84,2	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	2,9
60	42,3	10,3	83,6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	3,4
120	63,9	9,4	82,6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	5,7
180	71,4	7,6	79,8	1,8	0,0	0,0	0,9	2,1	7,8
360	82,7	5,4	80,6	2,9	0,0	0,0	1,1	1,9	8,1
420	88,2	4,7	79,3	3,4	0,0	0,0	1,2	1,9	9,5
480	96,3	3,1	79,8	4,9	0,0	0,0	1,5	1,8	8,9

**Tabelle A38: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in Ethanol, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

<b>Tabelle 12, S. 97; Abbildung 60, S. 99</b>										
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DHC</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DEA</sub> [%]<sup>a</sup></b>	<b>S<sub>ISO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UBK</sub> [%]</b>
0	0,0									
7	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	78,6	21,4	0,0
15	5,0	0,0	41,3	0,0	0,0	0,0	0,0	41,7	16,9	0,0
30	6,9	9,9	45,8	0,0	0,0	0,0	0,0	32,0	12,3	0,0
60	10,1	10,8	57,1	0,0	0,0	0,0	0,0	23,6	8,5	0,0
120	13,4	10,8	66,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,1	6,3	2,8
180	27,1	9,8	70,4	0,0	0,0	0,0	0,0	7,8	5,0	7,0
260	42,5	8,9	71,2	1,5	0,0	0,0	1,5	6,2	4,2	6,6
360	61,9	7,8	73,2	2,4	0,0	0,0	1,8	3,1	3,8	7,9
420	82,6	5,6	73,5	3,8	0,0	0,0	2,2	1,6	3,2	10,0
480	92,0	4,4	74,3	4,8	0,0	0,0	2,5	0,7	2,9	10,3

<sup>a</sup> DEA...cis- und trans-Citraldiethylacetal.**Tabelle A39: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-1 in n-Hexan, T = 140 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,0 M.**

<b>Abbildung 59, S. 98</b>							
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UBK</sub> [%]</b>
0							
30	10,4	10,0	90,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	16,6	9,1	88,5	0,0	0,0	0,0	2,3
90	24,6	9,0	85,1	0,0	0,0	0,0	5,9
150	34,3	8,7	85,6	0,0	0,0	0,0	5,7
210	45,4	8,1	81,3	4,7	0,0	0,0	5,9
260	53,2	8,0	81,5	4,0	0,0	0,0	6,0

**Tabelle A40: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-1 in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], T = 140 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,0 M.**

<b>Abbildung 59, S. 98</b>							
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UBK</sub> [%]</b>
0	0,0						
30	3,5	11,0	89,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	8,0	9,3	85,9	0,0	0,0	0,0	4,8
90	11,8	9,6	86,9	0,0	0,0	0,0	3,5
150	17,1	9,9	82,4	0,0	0,0	0,0	7,7
210	22,2	10,0	83,2	0,0	0,0	0,0	6,8
260	27,1	10,1	82,5	0,0	0,0	0,0	7,5

**Tabelle A41: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3 in einer Mischung aus n-Hexan:Isopropanol 1:1 (v/v), T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 64, S. 103									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
7	4,4	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	8,4	10,2	89,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	14,6	9,8	90,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	25,3	9,7	84,3	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	3,0
120	42,8	10,8	85,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7
180	59,4	9,5	86,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2
260	60,1	7,1	81,3	1,1	0,0	0,0	0,7	2,2	7,6
360	68,7	8,1	85,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	4,4
420	85,4	5,8	86,9	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	4,7
480	92,8	4,7	82,6	3,2	0,0	0,0	1,2	1,9	6,4

**Tabelle A42: 9Ag/SiO<sub>2</sub>-3-SCILL (140 mg [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) in n-Hexan, T = 160 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar, m<sub>Kat</sub> = 0,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 1,1 M.**

Abbildung 66, S. 105									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0								
15	0,8	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	2,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	5,8	10,5	89,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	12,7	9,9	83,9	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	0,0
180	14,2	9,9	83,8	0,0	0,0	0,0	0,0	6,3	0,0
260	27,4	9,4	80,8	0,0	0,0	0,0	0,0	5,6	4,2
360	35,7	8,8	76,9	0,0	0,0	0,0	1,1	5,8	7,4
420	39,6	8,7	77,6	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	7,6
480	43,0	8,6	77,5	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	7,7

**Tabelle A43: 10Pd/C (Charge 1) in  $[P_{66614}][NTf_2]$ ,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(H_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 1,2\text{ M}$ .**

Tabelle 13, S. 107							
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0						
1	1,8	100,0	0	0	0	0	0
5	2,7	100,0	0	0	0	0	0
10	3,2	100,0	0	0	0	0	0
20	3,5	100,0	0	0	0	0	0
30	3,3	100,0	0	0	0	0	0
60	3,6	100,0	0	0	0	0	0
90	3,7	100,0	0	0	0	0	0
120	3,5	100,0	0	0	0	0	0
180	3,6	100,0	0	0	0	0	0
260	3,4	100,0	0	0	0	0	0

**Tabelle A44: 10Pd/C (Charge 1) in  $[C_4mPl][NTf_2]$ ,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(H_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 1,2\text{ M}$ .**

Tabelle 13, S. 107							
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0						
1	0,8	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
10	9,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
20	16,4	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	97,0
30	21,7	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	96,0
60	35,6	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0	94,0
90	42,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
120	73,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
180	87,3	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0	91,0
260	100	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0

**Tabelle A45: 10Pd/C (Charge 2) in n-Hexan,  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .**

<b>Tabelle 14, S. 108; Abbildung 73, S. 114</b>									
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DHC</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>ISO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UBK</sub> [%]</b>
0	0,0								
1	13,7	51,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	48,4	0,0
5	38,0	57,7	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	17,8	21,5
10	48,9	60,1	0,0	0,0	4,5	0,0	0,0	12,2	23,2
20	58,5	61,1	0,0	0,0	6,5	0,0	0,0	8,0	24,3
30	62,3	61,6	0,0	0,0	7,5	0,0	0,0	6,7	24,2
60	63,0	61,5	0,0	0,0	7,6	0,0	0,0	6,5	24,3
120	64,4	60,1	0,0	0,0	7,8	0,0	0,0	6,0	26,1
180	69,9	62,2	0,0	0,0	10,1	0,0	0,0	4,4	23,3
260	76,5	62,0	0,0	0,0	12,7	0,0	0,0	3,1	22,2
360	84,5	60,3	0,0	0,0	17,2	0,0	0,0	1,8	20,7

**Tabelle A46: 10Pd/C (Charge 2) in Cyclohexan,  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .**

<b>Tabelle 14, S. 108</b>									
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DHC</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>ISO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UBK</sub> [%]</b>
0	0,0								
1	17,5	49,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	50,5	0,0
5	32,0	52,9	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	24,8	20,1
10	40,3	55,4	0,0	0,0	3,4	0,0	0,0	17,3	23,9
20	49,1	57,7	0,0	0,0	5,1	0,0	0,0	11,5	25,6
30	53,2	58,2	0,0	0,0	5,9	0,0	0,0	9,8	26,1
60	53,0	59,0	0,0	0,0	6,2	0,0	0,0	9,0	25,8
120	59,1	59,8	0,0	0,0	7,9	0,0	0,0	6,8	25,6
180	65,6	59,9	0,0	0,0	9,7	0,0	0,0	5,2	25,2
260	73,3	59,6	0,0	0,0	12,7	0,0	0,0	3,5	24,1
360	84,3	58,2	0,0	0,0	18,8	0,0	0,0	1,8	21,2



**Tabelle A47: 10Pd/C (Charge 2) in Toluol,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .**

Tabelle 14, S. 108; Abbildung 69, S. 110									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
1	3,9	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	6,8	76,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,1	0,0
10	23,5	72,5	0,0	0,0	3,5	0,0	0,0	10,1	13,9
20	40,1	71,2	0,0	0,0	5,2	0,0	0,0	6,8	16,8
30	55,1	70,8	0,0	0,0	7,4	0,0	0,0	4,7	17,2
60	67,3	70,3	0,0	0,0	9,3	0,0	0,0	3,3	17,1
120	90,1	70,2	0,0	0,0	15,6	0,0	0,0	0,0	14,2
180	95,3	68,7	0,0	0,0	18,7	0,0	0,0	0,0	12,7
260	97,4	67,5	0,0	0,0	21,0	0,0	0,0	0,0	11,5
360	98,3	67,0	0,0	0,0	22,2	0,0	0,0	0,0	10,8

**Tabelle A48: 10Pd/C (Charge 2) in THF,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .**

Tabelle 14, S. 108									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
5	25,1	64,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	20,7	14,7
10	37,1	66,5	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0	16,3	14,8
20	43,0	68,9	0,0	0,0	2,9	0,0	0,0	13,3	14,9
30	46,4	70,1	0,0	0,0	3,2	0,0	0,0	11,8	14,9
60	47,9	69,7	0,0	0,0	3,4	0,0	0,0	11,0	15,9
120	49,5	70,6	0,0	0,0	3,5	0,0	0,0	10,1	15,8
180	50,5	71,0	0,0	0,0	3,7	0,0	0,0	9,6	15,7
260	51,9	71,1	0,0	0,0	3,7	0,0	0,0	9,4	15,7
360	52,4	71,8	0,0	0,0	3,8	0,0	0,0	8,9	15,5

**Tabelle A49: 10Pd/C (Charge 2) in  $[C_6mim][NTf_2]$ ,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(H_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 1,2\text{ M}$ .**

Tabelle 14, S. 108									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
5	10,4	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	13,4	84,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,6	0,0
20	22,4	81,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,4	4,3
30	27,0	82,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,1	4,6
60	29,7	81,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,5	6,9
120	32,7	82,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,5	7,1
180	34,2	80,2	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	9,9	8,2
260	36,4	81,9	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0	9,4	6,8
360	39,5	80,3	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0	8,5	9,3

**Tabelle A50: 10Pd/C (Charge 2) in  $[C_4mim][BF_4]$ ,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(H_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{Kat} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{Citral,0} = 1,2\text{ M}$ .**

Tabelle 14, S. 108									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
5	6,6	41,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	58,4	0,0
10	9,1	39,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	47,1	13,5
20	9,6	46,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	53,4	0,0
30	10,6	44,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	49,2	6,4
60	12,0	42,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	43,8	14,1
120	12,8	43,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	42,0	14,4
180	13,5	43,6	0,0	0,0	2,6	0,0	0,0	39,5	14,3
260	13,8	45,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,6	14,9
360	14,9	45,6	0,0	0,0	2,9	0,0	0,0	37,0	14,5

**Tabelle A51: 10Pd/C (Charge 2) in Isopropanol,  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .**

Tabelle 14, S. 108									
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0								
1	5,3	49,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	50,6	0,0
5	11,0	58,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,9	0,0
10	47,1	67,0	0,0	0,0	5,2	0,0	0,0	9,7	18,0
20	57,5	68,4	0,0	0,0	6,2	0,0	0,0	7,5	17,9
30	62,2	69,7	0,0	0,0	6,9	0,0	0,0	6,0	17,3
60	68,1	68,7	0,0	0,0	7,8	0,0	0,0	4,8	18,7
120	72,5	70,6	0,0	0,0	8,9	0,0	0,0	3,8	16,7
180	75,8	70,9	0,0	0,0	9,4	0,0	0,0	3,0	16,7
260	78,9	72,2	0,0	0,0	10,4	0,0	0,0	2,5	14,8
360	86,4	73,0	0,0	0,0	12,6	0,0	0,0	1,4	13,0

**Tabelle A52: 10Pd/C (Charge 2) in Ethanol,  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .**

Tabelle 14, S. 108; Abbildung 68, S. 109										
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>DEA</sub> [%] <sup>a</sup>	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0									
1	16,0	28,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,9	14,9	0,0
5	52,1	66,2	0,0	0,0	4,7	0,0	0,0	21,2	7,8	0,0
10	69,4	74,0	0,0	0,0	7,4	0,0	0,0	14,2	4,4	0,0
20	81,8	78,5	0,0	0,0	10,5	0,0	0,0	8,8	2,3	0,0
30	83,6	79,5	0,0	0,0	11,2	0,0	0,0	7,2	2,0	0,0
60	86,7	79,8	0,0	0,0	11,9	0,0	0,0	7,3	0,9	0,0
120	95,4	82,1	0,0	0,0	15,5	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0
180	96,5	81,7	0,0	0,0	16,4	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0
260	98,1	79,9	0,0	0,0	19,3	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0
360	98,7	73,3	0,0	0,0	26,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

<sup>a</sup> DEA...*cis*- und *trans*-Citraldiethylacetal.

**Tabelle A53: 10Pd/C (Charge 2) in Methanol,  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,1\text{ M}$ .**

Tabelle 14, S. 108; Abbildung 68, S. 109										
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>DMA</sub> [%] <sup>a</sup>	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0									
1	0,4	42,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	57,9	0,0	0,0
5	4,3	30,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,1	28,1	0,0
10	42,4	47,4	0,0	0,0	1,6	0,0	0,0	29,3	12,4	9,3
20	55,5	45,9	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0	33,2	7,8	11,1
30	65,3	42,2	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0	37,6	5,1	13,2
60	69,9	42,6	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	38,2	3,8	13,3
120	74,0	43,6	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0	37,5	3,2	13,5
180	75,9	44,4	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0	36,3	2,9	14,0
260	76,7	44,9	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0	36,2	2,6	13,8
360	78,7	47,5	0,0	0,0	2,7	0,0	0,0	33,1	2,4	14,3

<sup>a</sup> DMA...*cis*- und *trans*-Citraldimethylacetal.

**Tabelle A54: 10Pd/C (Charge 2) in [C<sub>4</sub>mim][DCA],  $T = 50\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 0,2\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 1,2\text{ M}$ .**

Abbildung 73, S. 114; Abbildung 74, S. 115										
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>ISO</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]	
0	0,0									
5	28,4	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	48,9	96,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	3,2
20	63,2	98,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1
30	76,2	97,1	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3
60	84,7	97,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3
120	93,8	97,7	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5
180	97,6	97,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2
260	100,0	96,8	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3
360	100,0	96,1	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9

**Tabelle A55: 4,6Au/PANI-1 in n-Hexan,  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 29, S. 141								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0							
15	14,9	33,6	66,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	19,2	30,8	69,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	37,0	23,1	64,4	0,0	0,0	0,0	0,0	12,5
90	45,1	24,2	61,7	0,0	0,0	0,0	0,0	14,1
120	56,1	23,5	60,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,5
180	70,1	19,9	57,3	4,5	0,0	0,0	0,0	18,4
260	82,7	17,9	48,2	6,5	0,0	0,0	0,0	27,3

**Tabelle A56: 6,1Au/PANI-2 in n-Hexan,  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 2,0\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 29, S. 141; Abbildung 81, S. 142								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0							
15	18,0	24,6	75,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	23,1	24,7	75,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	33,8	22,8	77,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	61,5	17,7	71,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,2
180	75,8	13,7	60,8	6,0	0,0	0,0	0,0	19,4
260	92,5	8,9	53,1	8,9	0,0	0,0	0,0	29,1

**Tabelle A57: 6,1Au/PANI-2R (Recycling) in n-Hexan,  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 2,0\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 29, S. 141; Abbildung 83, S. 143								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>UBK</sub> [%]
0	0,0							
15	17,8	15,8	59,7	0,0	0,0	0,0	0,0	24,5
30	25,0	14,7	57,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,3
60	35,8	13,7	55,9	0,0	0,0	0,0	0,0	30,4
120	59,1	11,5	52,6	2,8	0,0	0,0	0,0	33,1
180	72,8	9,9	50,4	4,4	0,0	0,0	0,0	35,3
260	85,8	7,5	45,2	6,7	0,0	0,0	0,0	40,5

**Tabelle A58: 5,1Au/PANI-3 in n-Hexan,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 2,0\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 29, S. 141								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
EB	0,0							
0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
15	14,3	10,1	56,7	0,0	0,0	0,0	0,0	33,2
30	20,9	11,0	69,1	0,0	0,0	0,0	0,0	20,0
60	30,9	8,8	62,6	2,9	0,0	0,0	0,0	25,7
120	45,7	8,1	62,9	3,1	0,0	0,0	0,0	25,9
180	57,8	7,4	60,0	3,5	0,0	0,0	0,0	29,1
260	69,7	6,6	57,4	3,9	0,0	0,0	0,0	32,0

**Tabelle A59: Au/PANI-4 in n-Hexan,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 2,0\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 29, S. 141								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
15	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
30	7,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
60	11,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
90	13,8	0,0	27,4	0,0	0,0	0,0	0,0	72,6
120	17,2	0,0	31,2	0,0	0,0	0,0	0,0	68,8
180	23,3	13,9	36,5	0,0	0,0	0,0	0,0	49,6
260	30,1	13,2	37,2	0,0	0,0	0,0	0,0	49,6

**Tabelle A60: 2,7Pt/PANI-1 in n-Hexan,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 30, S. 146; Abbildung 85, S. 147								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
10	5,7	46,9	53,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	10,9	34,8	65,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	14,4	29,7	70,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	20,7	23,3	70,9	1,8	0,0	0,0	0,0	4,0
90	26,7	21,0	74,0	1,7	0,0	0,0	0,0	3,4
120	31,2	19,9	75,4	1,6	0,0	0,0	0,0	3,0
180	37,9	19,0	76,6	1,9	0,0	0,0	0,0	2,4
240	43,9	17,5	78,5	1,9	0,0	0,0	0,0	2,1
300	49,2	17,0	78,9	2,1	0,0	0,0	0,0	2,0

**Tabelle A61: 5Pt/PANI-2 in n-Hexan,  $T = 120\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 50\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,0\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 30, S. 146								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
10	5,0	60,8	39,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	7,4	47,0	53,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	9,1	41,3	58,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	10,9	35,2	64,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
90	15,5	25,4	69,3	0,0	0,0	0,0	0,0	5,2
120	23,6	21,7	73,9	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4
180	28,1	19,0	77,6	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4
260	34,1	16,9	80,4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7

**Tabelle A62: 5Pt/PANI-3 in n-Hexan,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 30, S. 146								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
1	6,1	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	11,2	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	15,9	92,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,2
30	18,2	93,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,4
60	24,4	88,4	3,2	0,0	0,0	0,0	3,0	5,4
90	27,1	87,8	3,8	0,0	0,0	0,0	3,5	4,9
120	32,0	87,0	4,3	0,0	0,0	0,0	4,1	4,6
180	35,9	81,2	8,3	2,9	0,0	0,0	3,7	3,9
240	39,0	80,1	8,9	3,6	0,0	0,0	3,9	3,4
300	40,0	78,5	0,0	0,0	0,0	0,0	6,4	15,2

**Tabelle A63: 4,1Pt/PANI-4 in n-Hexan,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

Tabelle 30, S. 146								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
1	6,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	10,8	90,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,3
20	13,5	90,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,8
30	14,8	83,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,5
60	17,6	79,6	3,4	0,0	0,0	0,0	3,2	13,7
90	20,3	79,7	3,7	0,0	0,0	0,0	3,4	13,2
120	24,0	79,8	3,5	0,0	0,0	0,0	3,6	13,1
180	25,3	79,9	3,4	0,0	0,0	0,0	4,7	12,0
240	31,8	78,9	4,4	0,0	0,0	0,0	4,9	11,9
300	37,9	84,0	3,8	0,0	0,0	0,0	6,0	6,3

**Tabelle A64: 5Pt/G in n-Hexan,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

<b>Tabelle 30, S. 146; Abbildung 86, S. 148</b>								
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DHC</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UBK</sub> [%]</b>
0	0,0							
1	8,8	34,8	59,1	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0
10	17,4	27,3	67,1	5,7	0,0	0,0	0,0	0,0
20	21,3	25,9	64,3	5,4	0,0	0,0	0,0	4,5
30	30,1	23,3	63,0	5,5	0,0	0,0	0,0	8,3
60	34,5	20,8	56,7	5,4	0,0	0,0	0,0	17,1
90	38,0	18,6	54,0	5,4	0,0	0,0	0,6	21,4
120	43,1	18,7	55,0	5,9	0,0	0,0	0,8	19,5
180	48,1	18,1	53,4	6,6	0,0	0,0	0,9	21,0
240	53,3	16,1	51,8	6,7	0,0	0,0	0,8	24,6
300	58,8	16,5	51,4	7,4	0,0	0,0	0,9	23,8

**Tabelle A65: 5Pt/C in n-Hexan,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

<b>Tabelle 30, S. 146; Abbildung 86, S. 148</b>								
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DHC</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UBK</sub> [%]</b>
0	0,0							
1	4,6	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	17,6	43,4	21,4	0,0	0,0	0,0	0,0	35,1
20	20,2	43,8	22,6	1,2	0,0	0,0	0,0	32,4
30	27,6	43,8	24,1	1,5	2,4	0,0	0,0	28,3
60	40,9	42,3	25,8	2,5	2,9	0,0	2,2	24,3
100	50,3	40,3	27,0	2,7	4,2	0,0	2,5	23,3
120	54,9	37,9	25,6	3,0	4,3	0,0	2,6	26,5
180	62,5	36,6	25,2	3,9	4,4	0,8	3,0	26,0
240	67,5	34,5	24,2	4,5	4,9	0,9	3,4	27,5
300	74,0	32,7	22,8	5,5	5,3	1,1	4,1	28,5

**Tabelle A66: 5Pt/SiO<sub>2</sub> in n-Hexan,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $p(\text{H}_2) = 70\text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,5\text{ g}$ ,  $c_{\text{Citral},0} = 0,56\text{ M}$ .**

<b>Tabelle 30, S. 146</b>								
<b>t [min]</b>	<b>X<sub>Citral</sub> [%]</b>	<b>S<sub>CAL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UOL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>COL</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DHC</sub> [%]</b>	<b>S<sub>DMO</sub> [%]</b>	<b>S<sub>IP</sub> [%]</b>	<b>S<sub>UBK</sub> [%]</b>
0	0,0							
1	6,5	63,3	36,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	20,0	35,7	53,5	3,9	0,0	0,0	0,0	6,9
30	24,5	32,8	57,2	4,0	0,0	0,0	0,0	6,0
60	30,8	29,7	60,7	4,4	0,0	0,0	0,0	5,2
120	40,2	26,8	63,8	5,2	0,0	0,0	0,0	4,2
180	46,2	25,0	64,0	5,9	0,0	0,0	1,5	3,6
240	50,3	25,8	65,6	6,7	0,0	0,0	0,0	1,9
300	54,1	24,8	66,1	7,2	0,0	0,0	1,9	0,0



**Tabelle A67: 5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 in n-Hexan, T = 140 °C, p(H<sub>2</sub>) = 70 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 0,56 M.**

Tabelle 30, S. 146								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
1	15,8	73,3	18,7	8,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	29,1	45,7	43,6	6,3	0,0	0,0	0,0	4,5
20	35,3	41,3	46,8	6,8	0,0	0,0	0,0	5,0
30	40,2	37,9	47,0	7,5	0,0	0,0	0,0	7,6
60	50,8	34,2	50,7	9,4	0,0	0,0	0,0	5,7
90	58,2	30,8	52,2	11,0	0,0	0,0	0,0	6,1
120	63,7	28,8	52,8	12,3	0,0	0,0	0,0	6,2
180	71,1	23,9	52,3	14,3	0,0	0,0	0,0	9,4
240	77,8	21,1	52,7	16,8	0,0	0,0	0,0	9,5
300	82,7	18,7	53,0	18,9	0,0	0,0	1,0	8,4

**Tabelle A68: 5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 in n-Hexan, T = 140 °C, p(H<sub>2</sub>) = 70 bar, m<sub>Kat</sub> = 1,5 g, c<sub>Citral,0</sub> = 0,56 M.**

Tabelle 30, S. 146								
t [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>CAL</sub> [%]	S <sub>UOL</sub> [%]	S <sub>COL</sub> [%]	S <sub>DHC</sub> [%]	S <sub>DMO</sub> [%]	S <sub>IP</sub> [%]	S <sub>SUBK</sub> [%]
0	0,0							
1	12,5	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	20,8	63,9	19,9	0,0	0,0	0,0	0,0	16,2
20	25,8	51,7	21,1	0,0	0,0	0,0	4,0	23,1
30	29,7	49,0	24,2	0,0	0,0	0,0	3,9	22,9
60	38,5	39,4	30,2	3,4	0,0	0,0	4,5	22,5
90	45,4	34,1	35,3	4,2	0,0	0,0	4,7	21,7
120	50,9	30,4	38,2	4,8	0,0	0,0	5,0	21,6
150	55,9	27,6	41,0	5,5	0,0	0,0	5,2	20,8
210	66,0	21,8	43,7	6,7	1,0	0,0	5,3	21,5
300	76,4	16,9	46,8	8,6	1,0	0,0	5,6	21,1



Martin Steffan  
Leppelsheckweg 15  
69488 Birkenau

03. November 2008

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

(Martin Steffan)

Martin Steffan  
Leppelsheckweg 15  
69488 Birkenau

03. November 2008

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

(Martin Steffan)

# LEBENS LAUF

## PERSÖNLICHE DATEN

Name: Martin Steffan  
Geburtsdatum: 14. April 1979  
Geburtsort: Heidelberg  
Familienstand: ledig  
Anschrift: Leppelsheckweg 15, 69488 Birkenau

## BILDUNGSGANG

09/1985 - 07/1989 Grundschule, Birkenau  
08/1989 - 06/1998 Martin-Luther-Schule, Gymnasium, Rimbach  
06/1998 Allgemeine Hochschulreife  
10/1999 - 02/2004 Studium der Chemie  
an der TU Darmstadt, Hauptfach: Technische Chemie  
03/2004 - 08/2004 Diplomarbeit  
am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie der TU Darmstadt in Kooperation mit Merck KGaA  
Thema: „*Verfahren zur Herstellung substituierter Chroma-  
none mittels homogener und heterogener Katalyse*“  
Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus  
Hochschulabschluss: Dipl.-Ing.  
seit 01/2005 Promotion  
am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie der TU Darmstadt in Kooperation mit Merck KGaA  
Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

## WEHRERSATZDIENST

08/1998 - 09/1999 Zivildienst im Kreispflegeheim Weinheim

Birkenau, 03. November 2008

Martin Steffan

